

SÉRIE A, N° 3210

N° D'ORDRE :

4082

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GILBERT TOURNÉ

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LA RÉDUCTION DES PENTOXYDES DE NIOBIUM
ET DE TANTALE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

KASTLER } *Examineurs.*
AMIEL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

SÉRIE A, N° 3210

N° D'ORDRE :

4082

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GILBERT TOURNÉ

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR LA RÉDUCTION DES PENTOXYDES DE NIOBIUM
ET DE TANTALE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

KASTLER } *Examineurs.*
AMIEL..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRIÈS

PROFESSEURS

G JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRIÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BAURABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. HOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PIANTEFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	HOGART	T	Minéralogie.
IVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU ..	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CHÉRÉTEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
KASLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
FRILUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WARMER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organ.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUCÔTÉ	T	Statistiques Math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FOURIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD		Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
			EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)

PROFESSEURS (suite)

PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	T	Énergétique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCRAY		Chimie générale (P.C.B.).	NOIROT		Evolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMANN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Econométrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne où M. le Professeur André Chrétien a bien voulu m'accueillir.

Je voudrais le remercier pour la bienveillante sympathie qu'il m'a toujours témoignée, dans ce travail comme dans d'autres circonstances, pour les nombreux encouragements et l'aide qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Que M. le Professeur Kastler et M. le Professeur Amiel, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse, veuillent bien agréer l'expression de toute ma reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier tous mes camarades de la nombreuse équipe du laboratoire, pour les idées qu'ils ont pu me suggérer.

Qu'il me soit permis de remercier en particulier M. William Freundlich, Maître de Recherches au C. N. R. S., pour ses précieux conseils.

ÉTUDES SUR LA RÉDUCTION DES PENTOOXYDES DE NIOBIUM ET DE TANTALE (*)

Par GILBERT TOURNÉ

INTRODUCTION

La réduction des oxydes métalliques réfractaires pose un problème complexe si l'on veut déterminer son mécanisme et trouver les modalités qui permettent d'obtenir le métal pur. Les oxydes qui nous intéressent dans ce travail :



ont déjà été étudiés à ce sujet, au moins par l'électrolyse.

Mais notre travail se rattache à un ensemble plus vaste : étude des propriétés réductrices de l'hydrure de calcium comparées à celles du calcium, en vue de trouver le mécanisme de cette réduction.

La calciothermie des pentooxydes de niobium et de tantale n'aboutit qu'à la formation respective de niobate et de tantalate de calcium de formules NbO_3Ca et TaO_3Ca mélangés en petites quantités aux phases formulées Nb_2O_4 et Ta_2O_4 (1).

D'autre part, le calcium peut difficilement être obtenu pulvérulent ; le remplacement par son hydrure permet des mélanges intimes pour la réduction des oxydes.

La réduction des oxydes TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 par l'hydrure de calcium a déjà été réalisée par Meerson, G. Kats et A. Khokhlova (2). La réduction par le calcium a été utilisée par ailleurs (3) (4). Le métal Ti, V, Nb, Ta était obtenu au voisinage de 1 000° en présence de CaH_2 en excès.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 16 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

Notre travail a eu pour but de faire une étude analytique très serrée du problème, afin de rechercher ses variables, d'en préciser le jeu, de fixer les meilleures conditions d'élaboration du métal, de détecter le mécanisme de la réduction. La question ainsi posée restait entière.

Des brevets (5) utilisent l'hydrure de calcium comme réducteur en présence d'oxydes tels que l'alumine et la silice sans paraître se soucier de ces questions, compliquées encore par l'intervention de ces corps.

Nous avons porté spécialement notre attention sur l'alumine.

La réduction de l'alumine par l'hydrure de calcium n'avait fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication. On avait utilisé, au contraire, l'aluminium pour produire du calcium par réduction de la chaux à haute température.

Notre étude s'est avérée fructueuse. Elle a permis de préparer un binaire aluminium-calcium qui a manifesté un grand intérêt pour la réduction des oxydes réfractaires (6).

Nous l'avons mis en jeu pour la réduction des pentoxydes de niobium et tantale, ce qui n'avait jamais été fait.

Ce travail se divise ainsi en deux parties :

Étude de la réduction des oxydes de niobium et de tantale par l'hydrure de calcium.

Réduction de l'alumine par l'hydrure de calcium et utilisation du binaire obtenu pour la réduction des pentoxydes de niobium et de tantale.

Préparation de l'hydrure de calcium pur.

L'hydrure de calcium généralement utilisé dans l'étude de la réduction des oxydes métalliques réfractaires contenait souvent des impuretés gênantes dans une telle étude, à savoir :

— l'azote, qui risque de se fixer sur le métal dès sa mise en liberté à haute température. Il y est présent comme nitrure de calcium ou comme gaz occlus ;

— les métaux alcalins (essentiellement sodium) qui risquent de modifier le mécanisme de la réaction ;

— la chaux qui peut se combiner à l'oxyde mis en jeu et former un sel de calcium plus stable parfois que ce dernier, ou qui peut simplement enrober l'hydrure et empêcher ainsi la diffusion nécessaire pour permettre la réaction qui se fait dans l'état solide.

Cette dernière impureté est inévitable par suite de la manipulation et du traitement mécanique à l'air de l'hydrure. Mais on peut en réduire considérablement la proportion.

Le calcium que nous avons utilisé était exempt d'éléments alcalins.

Par contre, l'azote se trouvait en quantité non négligeable sous forme de nitrure de calcium sans doute, comme le révélait la forte odeur ammoniacale de ce calcium exposé à l'air humide. Cet azote sous ces deux formes ne pouvait être enlevé que par deux distillations sous haut vide. Dans la première, l'addition de cuivre en poudre au calcium permettait d'en enlever la majeure partie.

Le procédé de préparation de l'hydruide de calcium CaH_2 est bien connu : hydrogénation directe du calcium pur. Nous nous sommes inspiré des travaux de Rémy-Genneté (7) et de Johnson, W. C. Stubbs et Sidwell (8). Le problème à résoudre est uniquement technique, car nous avons utilisé un dispositif adapté à notre travail dans son ensemble.

L'appareil (fig. 1) comporte un tube à distillation du calcium où s'effectuera aussi l'hydrogénation. Ce tube est en réfractaire « Pythagoras ». On évite les raccords de caoutchouc, trop difficiles à dégazer. Ce tube est doublé d'un tube de fer de Suède et contient une nacelle en fer qui recevra le calcium. Dans ce tube, plonge un réfrigérant en verre dont l'extrémité fermée, arrondie, doit être bien recuite. Il est recouvert d'un tube de fer bien décapé et poli, cette précaution étant nécessaire pour bien détacher les culots d'hydruide et de calcium qui se déposent à son extrémité. Les risques de casse du réfrigérant en verre sont faibles — deux fois seulement en 4 ans — et ne causent aucun ennui lorsque le tube de fer qui l'entoure est assez long. Ce tube de verre peut d'ailleurs être remplacé par un tube de cuivre.

Les tubes de fer perdent leurs impuretés : azote, Fe_2O_3 , etc., après trois à cinq opérations.

Les distillations sont effectuées sous une pression de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure et à 800° - 810° . L'élévation de température est lente : 1 h. 30 à 2 heures pour atteindre 800° .

Après la seconde distillation, le tube est refroidi lentement sous vide et on effectue alors l'hydrogénation du culot de calcium qui n'a donc pas été en contact avec l'air.

Dans ces conditions, on peut observer le début d'hydrogénation superficielle, rapide, exothermique, dès la température ordinaire, phénomène signalé par Rémy-Genneté (7). C'est un indice de pureté du calcium.

L'hydrogène d'un tube d'acier est purifié par passage à travers une colonne de cuivre chauffée qui fixe l'oxygène puis de magnésium à 700° - 750° qui fixe l'azote. L'hydrogène purifié est envoyé dans le réservoir R, le robinet A étant fermé. On relie le réservoir au tube à calcium jusqu'à ce que le vide soit à nouveau réalisé ; et ainsi de suite jusqu'à l'arrêt de l'absorption. Celle-ci est poussée jusqu'à la température de 500° .

Après refroidissement, le culot d'hydrure est détaché. Il est blanc un peu terne, bien cristallisé, et sa cassure est brillante. Il se conserve longtemps ainsi à l'air sec.

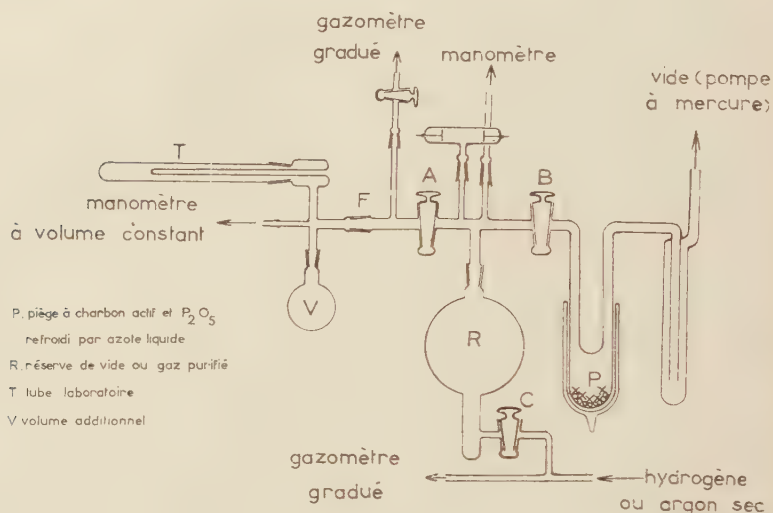


Fig. 1.

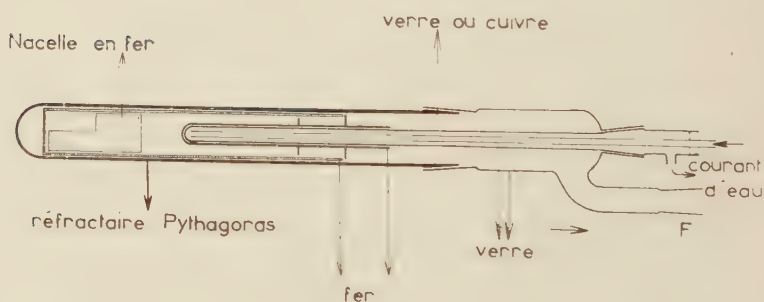


Fig. 2.

Son dosage est effectué par réaction sur l'aluminium comme on le verra par la suite.

Le tube à distillation est schématisé figure 2, l'ensemble de l'installation, figure 1.

CHAPITRE PREMIER

Réduction des oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par CaH_2 .

APPAREILLAGE. — L'appareil utilisé est le même que celui qui a servi à préparer l'hydruide de calcium, à l'exception du tube laboratoire et de ses accessoires. Ici encore, un tube en réfractaire « Pythagoras », fermé à une extrémité, rodé à l'autre, gainé intérieurement par un tube de fer, sert à cet usage.

La gaine du couple thermoélectrique, qui plonge dans le tube, est aussi en « Pythagoras ». Elle est raccordée directement au verre par juxtaposition à chaud et la soudure est étanche. Cette gaine est protégée par un tube de fer.

Comme accessoires, on a placé un gazomètre gradué permettant d'introduire une quantité connue de gaz dans l'appareil ; un manomètre à mercure à réservoir mobile permet les lectures à volume constant. Un étalonnage préalable jusqu'à 1 000° permet la détermination de la masse de gaz contenue. Un réservoir V de volume convenablement choisi selon la quantité de CaH_2 mise en jeu permet d'utiliser le manomètre avec la meilleure précision.

Étude de la réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 . — On utilise de l'oxyde de niobium Nb_2O_5 spectrographiquement pur (1). On le calcine préalablement pour enlever les traces d'eau adsorbée. Il s'agit de la forme M — selon la désignation de Brauer (9) — identifiée par rayons X : c'est la variété usuelle de Nb_2O_5 calciné à 1 000°.

Le dosage de l'hydruide après manipulation, pesée, broyage et pastillage a montré qu'il contenait alors, en moyenne, 90 p. 100 de CaH_2 pur et 10 p. 100 de chaux environ, inévitable à la suite des opérations précédentes.

L'étude de la réduction ne peut être faite simplement en suivant le dégagement d'hydrogène selon le schéma :



En effet, de l'hydrogène peut être fixé par le niobium mis en liberté. La quantité d'hydrogène fixé dépend de plusieurs variables :

— température et pression d'hydrogène, et cela d'une façon non reproductible comme il a été signalé (10) ;

(1) Ce produit nous a été gracieusement fourni par les Fabriques de Produits chimiques de Tnann (Haut-Rhin) que nous prions de trouver ici l'expression de nos remerciements.

— quantité de niobium libéré qui ne peut être connue à l'avance lorsque la réaction n'est pas totale. Nous verrons en effet que cette réaction n'est pas la seule possible.

Cependant, le niobium ne peut fixer au maximum qu'un atome d'hydrogène par atome de niobium. Le dégagement d'hydrogène l'emporte donc sur sa fixation, — au moins quatre fois plus — d'autant plus que les températures élevées nécessaires à la réduction sont aussi celles où l'hydrure de niobium, alors instable, se décompose.

On peut donc suivre qualitativement le phénomène à l'aide du dégagement d'hydrogène. On a pu ainsi, au départ, déterminer la température à laquelle débute sensiblement la réaction et celle à laquelle elle se termine.

On peut aussi, après élévation de la température jusqu'à une valeur choisie, suivre le dégagement d'hydrogène à cette température.

Mode opératoire. — On pèse des quantités de produits telles que l'hydrure de calcium soit en net excès (par exemple 10 CaH_2 pour 1 Nb_2O_5) et en tenant compte que l'hydrure est à 90 p. 100 seulement à la fin des opérations de mise en train.

L'ensemble est broyé au mortier d'agate et soigneusement mélangé. On le place alors dans une nacelle de fer ou de céramique : les résultats sont identiques malgré une légère attaque de cette dernière. On tasse alors le mélange avec une spatule, ou bien on le comprime en pastilles sous des pressions qui varient de 1 000 à 19 000 kg cm^2 . Nous avons généralement adopté une valeur fixe pour laquelle les pastilles n'étaient jamais fragiles : 3 800 kg/cm^2 .

Le produit placé dans le tube est chauffé à 420° sous une pression de 10^{-3} à 10^{-1} mm de mercure : cette opération consiste à débarrasser l'hydrure des gaz adsorbés en grande quantité, surtout lorsque le mélange a été comprimé : essentiellement de l'hydrogène provenant de l'action de la vapeur d'eau atmosphérique sur l'hydrure pendant la préparation du mélange, mais aussi des quantités non négligeables d'azote.

Le dégazage est terminé si le vide se maintient lorsqu'on isole le tube de l'ensemble de pompage : on verra en effet qu'aucune réaction ne se produit à cette température. On ferme alors le robinet A et on amène le tube à la température voulue. On ne peut donc amener rapidement le produit à cette température sans risque de rupture du tube sous l'effet du choc thermique. On règle le chauffage de façon que la température voulue soit atteinte en 30 minutes environ dans toutes les expériences.

Le réservoir du manomètre est remonté à chaque lecture de façon que le niveau du mercure affleure à un trait de repère.

Les résultats. — L'examen des courbes donnant la pression d'hydrogène en fonction de la température lue en même temps montre dans les deux cas — produit comprimé ou pulvérulent — que le dégagement d'hydrogène, d'abord très lent depuis 500°, s'intensifie au voisinage de 700°. Cependant on note une faible réaction au-dessous de 700° surtout avec le mélange comprimé.

On pourrait penser qu'il s'agit d'un début de décomposition de l'hydruure sous vide. Mais il ne devrait pas y avoir de différence dans les deux cas (fig. 3).

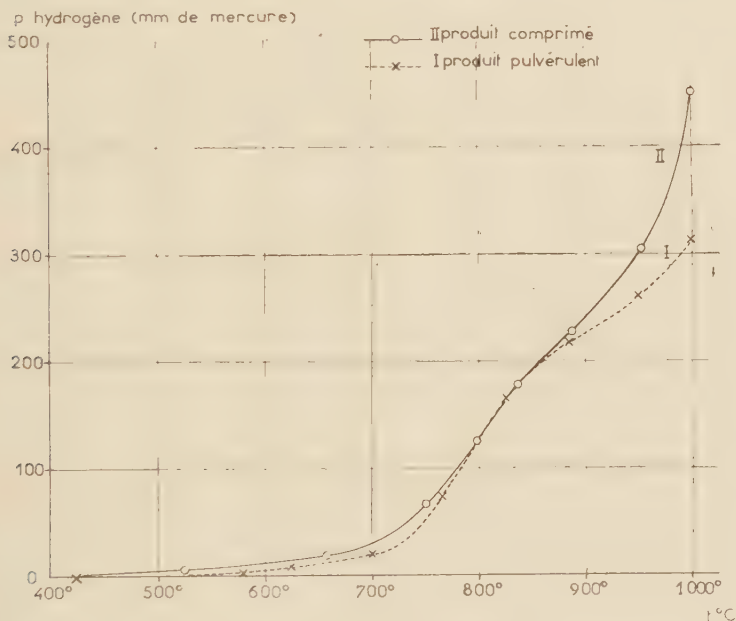


Fig. 3.

Le dégagement se ralentit dès 850° — la pente de la courbe diminue — pour reprendre vers 900°. Comme on opère avec un excès de CaH_2 , cette augmentation du dégagement d'hydrogène est due à la pyrolyse de l'hydruure en excès. C'est en effet vers 900° que cette pyrolyse devient rapide.

On remarque, d'autre part, que de 750° à 850° où la vitesse de dégagement de l'hydrogène est maximum, la pente de la courbe est plus faible pour la courbe II (produit comprimé) que pour I (produit pulvérulent), ce qui serait le signe d'une réaction moins vive.

Étude quantitative de la réaction. — Nous avons remarqué que la réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 est tributaire de nombreux facteurs notamment :

- pression d'hydrogène pendant l'expérience,
- durée de chauffe,
- température,
- proportions respectives des corps Nb_2O_5 , CaH_2 ,
- pression sous laquelle le mélange initial a été comprimé.

De multiples expériences ont été faites afin de préciser l'influence de ces facteurs.

La détermination quantitative du degré de réduction est faite comme suit :

Le produit final — poudre ou pastille — est effrité, puis lavé à l'acide chlorhydrique environ 2N pour enlever l'hydrure restant et la chaux formée. Aucune des phases niobium-oxygène, ni le niobium, ni sa phase hydrogénée ne sont attaqués dans ces conditions, même à l'ébullition.

On laisse décanter le résidu laissé par l'épuisement chlorhydrique. On filtre, on lave à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus de réaction acide à l'hélianthine. On lave à l'alcool et on sèche à l'étuve à 60° , puis sous vide en présence de P_2O_5 .

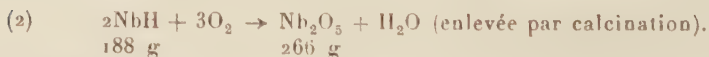
En vue du dosage de l'oxygène, le produit est détaché du filtre, pesé puis calciné à l'air à $1\ 000^\circ$. On le transforme ainsi généralement en Nb_2O_5 blanc.

L'augmentation de masse ainsi obtenue correspond à l'oxygène enlevé par réduction. De la masse du produit, après calcination, on tire la masse de niobium contenue.

Un dosage au cupferron permet de vérifier ensuite le résultat trouvé, pour prévenir les cas où le produit contient de la chaux fixée.

On peut penser qu'une erreur peut se glisser en opérant ainsi. En effet, l'analyse radiocristallographique montre la présence de la phase hydrure du niobium dans le produit final.

Dans certaines expériences on a pu dissocier cet hydrure dès 600° sous vide poussé pendant 8 à 10 heures. Cette précaution n'a généralement pas été prise pour éviter qu'une réaction se poursuive. Mais la quantité d'hydrogène fixé est bien inférieure au maximum possible qui correspondrait à 2NbH pour 1 molécule de Nb_2O_5 au départ. Or l'oxydation de l'hydrure donnerait :



La différence de masse observée est donc de $266-188 = 78 \text{ g}$ au lieu de 80 g dans la calcination à l'air du métal. D'où une erreur relative de 2 p. 100 environ.

De plus, il faut tenir compte des faits suivants que nous examinerons plus loin :

— lorsque la réduction de l'oxyde est très poussée : température supérieure à 850°, la dissociation de l'hydrure est très avancée ; la quantité d'hydrogène fixé diminue vite quand la température augmente ;

— lorsque la réduction de l'oxyde est encore faible, le niobium libéré est en faible proportion, ainsi que, plus encore, l'hydrure formé. Les phases NbO_x (x inférieur à 2,5) dominent.

Pratiquement, l'erreur la plus importante ne dépasse jamais 0,5 p. 100 de la masse d'oxygène enlevé à la réduction, dans les conditions les plus défavorables. Cette erreur est de l'ordre des erreurs expérimentales et ne gêne en rien l'interprétation des phénomènes.

Le résultat est généralement donné par le rapport :

$$r = \frac{\text{nombre d'atomes-grammes d'oxygène restant}}{\text{nombre d'atomes-grammes de niobium}}.$$

Il s'agit évidemment d'un résultat global qui ne permet pas de dire quelles phases sont en présence dans le produit après réaction.

Étude radiocristallographique. — Cette méthode nous a permis d'identifier les différentes phases obtenues.

On utilise le montage Seeman-Bohling avec un tube Beaudoin équipé d'un monochromateur à cristal de quartz courbe et d'une chambre à focalisation. L'anticathode est en cuivre.

Ce montage est suffisant pour les identifications que nous avons dû faire en général, bien que l'on obtienne seulement les raies relatives à des distances de plans réticulaires supérieures à 1 Å. Mais par sa netteté et sa sensibilité il permet de détecter les phases présentes en faible quantité.

Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction. — Nous avons pensé que la réduction par l'hydrure de calcium pouvait procéder par une décomposition préalable de cet hydrure, l'agent réducteur étant constitué par le calcium libéré, qui est alors à l'état divisé.

Il était donc normal de voir si la pression d'hydrogène jouait un rôle.

Nous avons fait des essais à des températures peu élevées où la réduction est peu avancée, puis pour des températures croissantes. Nous avons comparé les degrés de réduction obtenus à volume constant :

- 1) en présence de l'hydrogène dégagé pendant la réaction ;
- 2) en présence d'une quantité d'hydrogène connue, introduite avant la réaction, et de l'hydrogène dégagé pendant la réaction. Ces résultats

sont comparés à ceux obtenus en maintenant constamment dans l'appareil la très faible pression initiale — 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure.

Voici les résultats donnant les valeurs du rapport r .

TABLEAU I

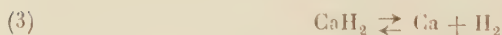
Température	700°	750°	900°
Sous vide	1,33	0,87	0,20
Sous pression hydrogène dégagé . . .	1,68	1,35 1,32	0,28
Sous pression hydrogène dégagé + 100 cm ³ .	—	1,44	0,29

Les échantillons sont des pastilles comprimées sous 3.8 tonnes par centimètre carré : 10 molécules CaH_2 par molécule de Nb_2O_5 , excès suffisant conformément à l'étude qui suit sur l'influence des proportions. Durée de la réaction à la température choisie : 90 minutes.

On voit donc que l'enlèvement de l'hydrogène à mesure de son dégagement donne une réduction beaucoup plus avancée, surtout à basse température. L'addition d'hydrogène à celui qui se dégage des échantillons ne fait pas varier beaucoup le degré de réduction. Cette influence est peu sensible à des températures de l'ordre de 900°.

On pourrait donc penser que la réduction est produite par le calcium libéré après décomposition de l'hydrure et non par l'hydrure directement. Or la pression de dissociation de l'hydrure est seulement de 32 mm de mercure à 815° (Rémy-Genneté). Si la réduction était tributaire de la décomposition préalable de l'hydrure de calcium, elle ne pourrait se produire ou du moins démarrer sous la pression d'hydrogène atteinte dans les expériences.

On peut penser cependant que l'équilibre :



serait déplacé par fixation du calcium comme chaux à la suite de la réduction des phases oxygénées du niobium.

Il est donc difficile de se prononcer de façon absolue. Il est cependant probable que CaH_2 et le calcium libéré interviennent tous les deux.

Étude de la réaction en fonction de la durée de chauffe. — Les échantillons sont amenés progressivement à la température voulue. On s'arrange pour passer de 420° à la température choisie en un temps fixé

à 30 minutes. La durée de chauffe est donc ici le temps pendant lequel l'échantillon est maintenu à la température choisie pour l'étude; la réaction a cependant lieu pendant l'élévation de température.

A la fin de l'expérience, le four porté par un berceau déplaçable latéralement est retiré: la baisse de température est brutale et peut être considérée comme une trempe de l'échantillon. Ainsi la température s'abaisse de 900° à 500° en 3 minutes environ.

La réaction n'est pas instantanée comme le montre le tableau suivant (tableau II) relatif à 885° ± 5°.

TABLEAU II

Durée de chauffe.	0	15 min	30 min	60 min	90 min
Rapport atomique $\frac{\text{O rest.}}{\text{Nb}}$	0,92	0,48	0,37	0,35	0,35

La limite de réduction n'est atteinte en général qu'après 1 heure à 1 h 30, de chauffe, en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée. On a pris pour toutes les expériences décrites dans les chapitres suivants la durée de chauffe de 90 minutes pour laquelle la limite de réduction est sûrement atteinte.

Étude de la réduction en fonction de la température. — Cette étude a été effectuée sur deux formes d'échantillons :

— l'un pulvérulent simplement tassé avec une spatule dans la nacelle;

— l'autre sous forme de pastilles obtenues par compression à 3800 kg/cm².

On opère à volume constant sous la pression de l'hydrogène dégagé.

Des essais préliminaires ont mis en évidence l'influence de la pression sous laquelle la pastille a été agglomérée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III (p. 960). On voit que la pression de pastillage n'a pratiquement aucune influence sauf vraisemblablement pour des valeurs inférieures à 1 000 kg/cm² les pastilles sont alors friables et difficiles à démouler. Les courbes de la figure 4 montrent bien une différence entre produit pulvérulent et pastilles.

Enfin nous avons comparé les résultats précédents à ceux obtenus dans le cas où l'on opère sous vide.

TABLEAU III

Valeurs du degré de réduction $\frac{O \text{ rest.}}{Nb}$
pour diverses pressions de pastillage et températures de réaction.

Pression \ Température	700°	750°	800°	850°
1 000 kg/cm ²	—	1,44	0,939	—
1 900 »	1,70	1,43	0,941	0,605
3 800 »	1,68	1,45	0,940	0,59
7 600 »	—	—	0,947	—
15 200 »	—	—	0,950	—

Les proportions utilisées sont : 10CaH₂ pour 1Nb₂O₅.

Durée de chauffe : 90 minutes.

Les résultats obtenus dans ces trois conditions de réaction sont représentés graphiquement figure 4.

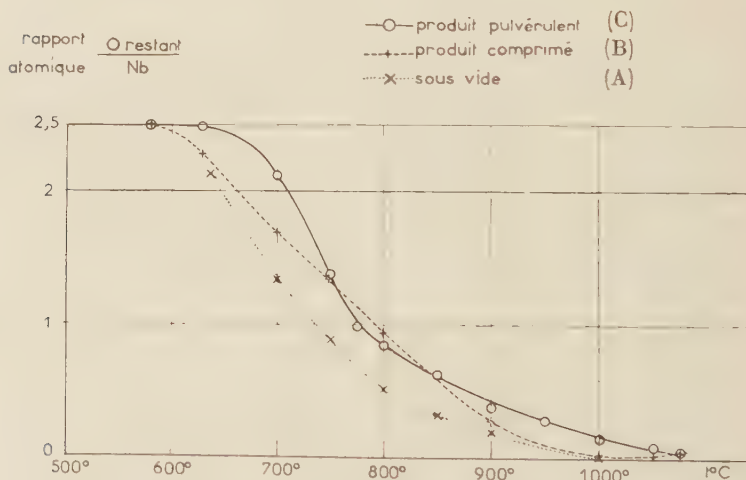


Fig. 4. — Réduction de Nb₂O₅ par CaH₂. Influence de la température.

Le graphique montre encore que les meilleures conditions de réduction sont réalisées lorsqu'on travaille sous vide. Le niobium obtenu est alors exempt d'hydrogène.

Les courbes A et C ont des allures comparables. Cependant, B et C ont des allures très différentes. Or, la seule différence réside dans

l'état de compression du mélange solide initial. La compression du produit en pastilles semble défavoriser la réduction pour des températures comprises entre 750° et 850°. On a pensé d'abord à la possibilité d'erreurs expérimentales (température mal définie notamment). Mais des mesures répétées ont confirmé les résultats. Si la température est inférieure à 750° la réduction est plus poussée pour B que pour C; ce résultat est normal puisque le contact entre les réactifs solides est meilleur lorsque le produit est comprimé. De même si la température est supérieure à 850°. Entre 750° et 850°, on peut penser dès lors que des réactions secondaires ont lieu.

A 580°, sous toutes les conditions, le produit de réaction est déjà bleu noir, sans que cela se traduise par une perte notable de masse, c'est-à-dire d'oxygène. Cela n'est pas étonnant puisque l'oxyde Nb_2O_5 chauffé vers 750° sous pression de 10^{-4} mm de mercure perd déjà assez d'oxygène pour prendre cette couleur, sans perte notable de masse (11).

Les courbes de la figure 4 indiquent donc que la réaction débute à 580°-600°, mais elle ne se termine pas avant 1 000°, sous vide ou en présence d'hydrogène. La fin de la réduction, surtout, est difficile.

D'autre part, pour B et C — en présence d'hydrogène — on ne peut obtenir le niobium métallique qu'après chauffage à 1 000° sous pression de 10^{-4} mm pendant 1/2 heure à 1 heure.

Le métal est obtenu sous la forme d'une fine poudre grise.

Influence des proportions. — Dans les expériences précédentes, le rapport moléculaire CaH_2/Nb_2O_5 était pris égal à 10. Ce large excès a été reconnu nécessaire par des expériences préliminaires, pour arriver à une limite de réduction fixe.

Ici, des essais sont effectués pour des quantités croissantes de CaH_2 en utilisant toujours la même convention sur sa pureté. Certains sont faits sur du produit pulvérulent ou sur des produits comprimés sous 3 800 kg/cm².

Dans ce chapitre les résultats sont exprimés en grammes d'oxygène enlevé par réduction pour 100 g de produit restant, calciné après lavage à l'acide chlorhydrique dilué à 20 p. 100 et séchage.

En effet nous observons que le produit restant contient de la chaux à l'état combiné en quantité non négligeable, dans le cas où le réducteur est en défaut. Seul compte donc le rapport de la masse d'oxygène enlevé à celle du produit obtenu calciné ($Nb_2O_5 + xCaO$). Ce rapport est maximum lorsqu'il n'y a plus de chaux dans le résidu calciné donc dans le résidu lui même, soit pour :

$$\frac{80 \times 100}{266} = 30,1 \text{ p. } 100.$$

Ces résultats sont représentés graphiquement sur les figures 5 et 6.

g d'oxygène enlevé pour
100g de produit final lavé puis réoxydé

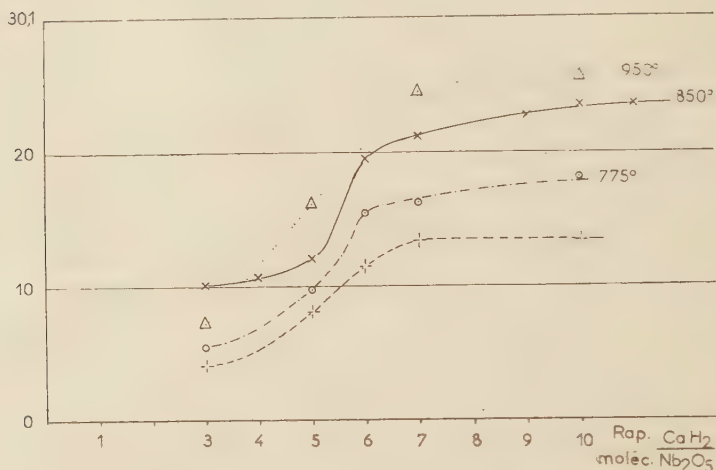


Fig. 5. — Réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 (produit pulvérulent).
Variation des proportions.

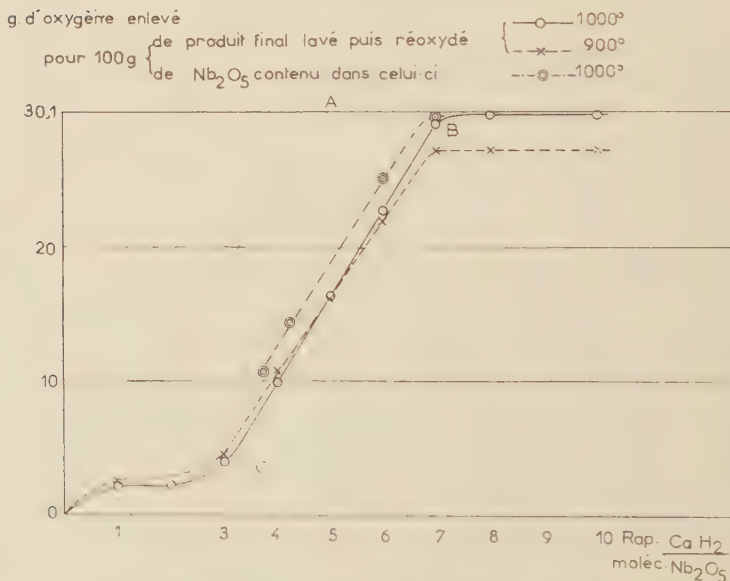


Fig. 6. — Réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 (produit comprimé).
Variation des proportions.

Dans le cas du produit pulvérulent, on voit sur les courbes obtenues que le rapport considéré varie beaucoup, même à basse température avec la composition du mélange réactionnel.

On peut dire, en gros, que ce rapport varie peu lorsque le rapport moléculaire des composants est voisin de 7, et pour les valeurs supérieures.

On constate d'autre part, une anomalie qui débute entre 850° et 900° : les deux courbes tracées pour 850° et 900° se coupent. Comme on ne peut envisager une diminution des possibilités de réduction à plus haute température, on doit donc penser que le produit résiduel après lavage a augmenté de masse, vraisemblablement par fixation de chaux.

L'examen des courbes obtenues pour des pastilles, précise que la réduction ne peut être totale que si le rapport moléculaire des composants est au moins égal à 7, et cela quelle que soit la température. On ne peut donc penser à une réaction réversible pour expliquer ce phénomène.

Lorsque $R = \frac{\text{CaH}_2}{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 3$ la courbe présente un changement de pente et le rapport de réduction considéré ici reste faible si R est inférieur à 3. La courbe s'écarte nettement de la droite théorique OA. La partie BC est sensiblement parallèle à la droite OA : tout se passe comme si la réduction était retardée jusqu'à ce que $R = 3$.

L'écart avec la droite OA ne peut s'expliquer par la fixation de la chaux formée pendant la réaction puisque celle-ci se trouve, au début de la courbe en trop petite quantité. On a trouvé cependant, en calcinant le produit de réaction préalablement lavé à l'acide chlorhydrique dilué, que le produit contenait de la chaux combinée.

L'oxyde Nb_2O_5 a été dosé par séparation au cupferron.

On a aussi tracé sur le graphique la courbe de variation du rapport masse d'oxygène enlevé/masse de Nb_2O_5 du résidu calciné. Ce rapport représente le rapport de réduction effective. La courbe obtenue ne s'écarte que très peu de la courbe BC.

La proportion de chaux fixée est forte pour $3 < R < 4$.

On trouve respectivement pour $R = 3,5-5-6$, $m_{\text{CaO}}/m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 0,29-0,19-0,113$.

En définitive, le rapport moléculaire R minimum nécessaire pour obtenir le niobium pur est 7. On emploie généralement 8 pour être sûr d'avoir la réaction totale avec enlèvement des dernières traces d'oxygène.

Compte tenu de cette étude, nous avons toujours pris pour plus de sécurité le rapport $R = 10$. Cette précaution est nécessaire surtout lorsque la réduction est faite sous vide : il y a alors distillation d'un peu de calcium. D'autre part il faut aussi prévenir la possibilité de réaction inverse, certes très faible, que nous avons mise en évidence par les rayons X.

Cette étude détermine les conditions chimiques qui permettent d'obtenir du niobium pur : chauffage du mélange Nb_2O_5 , 8CaH_2 à $1\,000^\circ$, sous pression de 10^{-4} à 10^{-3} mm de mercure. Le niobium est obtenu sous forme d'une poudre cristalline grise.

Cette dernière courbe (fig. 6) ne permet pas de présumer du mécanisme de la réaction. On peut cependant penser que la réaction :



n'est pas seule à se produire. Le mécanisme est complexe.

Pour essayer d'expliquer ce phénomène, nous avons fait une analyse radiocristallographique des produits obtenus.

Étude radiocristallographique des produits obtenus. — 1) Réaction de Nb_2O_5 avec des quantités croissantes de CaH_2 . — Cinq séries d'expériences sont faites pour des mélanges formés respectivement de 1, 2, 3, 4 et 5 molécules CaH_2 pour 1 molécule de Nb_2O_5 .

Nb_2O_5 , CaH_2 . — Les produits obtenus contiennent un grand nombre de phases dont certaines ont pu être identifiées. La phase qui donne les raies les plus intenses, donc celle qui domine, est la phase NbO_2 identifiée avec le produit obtenu par Brauer (9), Kubaschewski (12) et P. Sue (13) dans la réduction de Nb_2O_5 par l'hydrogène à $1\,000^\circ$. Les autres phases donnent des raies faibles, notamment NbO , identifiée d'après le travail de Brauer : réduction de Nb_2O_5 par l'hydrogène ou le niobium à $1\,700^\circ$.

En outre, on trouve de petites quantités d'un niobate de calcium, identifié avec les raies données par le produit de la réaction $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$ à $1\,200^\circ$.

Enfin une phase que nous désignons par X, très faible ; puis une autre encore, non identifiée, dont les raies disparaissent rapidement lorsque la proportion de CaH_2 augmente.

Nb_2O_5 , 2CaH_2 . — Les mêmes raies se retrouvent, mais celles des phases NbO et X sont nettement plus intenses.

Nb_2O_5 , 3CaH_2 . — On trouve relativement moins de phase NbO_2 . NbO et surtout la phase X apparaissent comme les plus intenses.

Le niobate n'existe plus qu'à l'état de traces : son unique raie forte apparaît ici très faible. Apparition faible de la phase hydrure du niobium.

Nb_2O_5 , 4CaH_2 . — Les raies les plus intenses sont celles du niobium métal, de sa phase hydrure et de la phase X dont les intensités sont comparables. Les phases NbO et NbO_2 sont encore présentes.

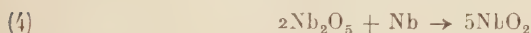
Nb_2O_5 , 5CaH_2 et au-delà. — Les raies de Nb et NbH dominent nettement. Celles de NbO , NbO_2 et de la phase X disparaissent simultanément, cette dernière persistant jusqu'aux proportions relatives à la réduction totale.

Nous voyons donc que la réduction donne lieu à plusieurs réactions. Le changement de pente de la courbe qui donne le rapport de réduction en fonction des proportions (fig. 6) observé pour $R=3$ correspond à l'apparition du niobium libre dans les produits de réaction.

Lorsque $R=7$, la réaction est pratiquement terminée : il ne reste que des traces de la phase X. Celle-ci semble jouer dans la réduction un rôle important.

2) **Interprétation.** — Puisque, à 1000° , en présence d'un grand excès d'hydruide de calcium, on obtient le niobium pur, les phases NbO et Nb_2O_3 se forment vraisemblablement par des réactions secondaires dans lesquelles le niobium intervient. En effet, on ne trouve pas, à 1000° , de traces du pentooxyde de départ.

La réaction :



a donc lieu.

Elle a été réalisée à diverses températures pour une chauffe de 1 heure.

Les diagrammes de rayons X montrent que la réaction débute avant 700° : à cette température, on trouve déjà les phases NbO_2 et NbO (faible) en présence de Nb_2O_3 et Nb (faible).

A 800° , la phase NbO_2 se détache nettement en présence de NbO , — toujours faible —, Nb_2O_3 et niobium —, très faible.

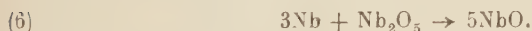
Le phénomène est encore plus accentué à 900° , mais à 1000° , les phases NbO , Nb_2O_3 et Nb disparaissent complètement en 1 heure de chauffe.

La réaction (4) est donc totale en 1 heure à 1000° .

Mais l'apparition à basse température de la phase NbO fait penser à la réaction :



ou à la réaction directe :



Mais un mélange de niobium et de pentooxyde dans ces proportions chauffé à 1000° pendant 1 heure donne NbO_2 et NbO . Du niobium reste libre dans le produit. Les réactions (5) et (6) ne seraient donc pas totales dans ces conditions.

Pour le confirmer, on a fait un essai à 1200° , pendant 2 heures. Le produit noir devient gris. Le diagramme de rayons X montre que la phase NbO apparaît cette fois la plus forte. Il subsiste encore la phase NbO_2 et il reste du niobium en petite quantité. Mais la phase Nb_2O_3

n'apparaît pas, ce qui montre que la réaction (5) se produit après la réaction (4) et exclut la réaction (6).

A 1400°, toute trace de niobium a disparu pour une durée de chauffe de 2 heures. Le fait qu'il reste NbO_2 peut s'expliquer par une oxydation superficielle du même produit qui a servi dans toutes ces manipulations : la surface de la pastille présentait en effet une couleur différente de celle de l'intérieur.

En définitive, la phase NbO est stable à haute température mais sa formation est lente. On est donc en présence de deux réactions (4) et (5), cette dernière étant très lente par rapport à la première. Puisque la phase NbO ne subsiste plus lorsque l'on réalise la réaction (4) à 1000°, alors qu'elle est encore présente aux températures inférieures, le bioxyde doit aussi se former par la réaction :



Les différentes phases rencontrées dans cette étude sont rassemblées dans le tableau V (p. 967). Les diagrammes de rayons X relatifs aux produits des réactions étudiées ci-dessus sont représentés dans la planche I.

3) Étude en fonction de la température. — Dès que la température atteint 800° à 820°, les phases oxygénées sont mal cristallisées et parfois ne ressortent pas sur les clichés de rayons X. Le tableau suivant montre les phases en présence pour les températures de 630°, 800°, 950°.

TABLEAU IV

Température	Phases en présence après lavage à HCl 20 p. 100				
630°	—	—	NbO_2 (f)	—	Nb_2O_5 (m—f)
800°	NbH (f)	Nb (f)	NbO_2 (f)	NbO (tf)	—
950°	NbH (m)	Nb (TF)	—	—	—

Les résultats précédents sont confirmés : la phase NbO_2 se fait déjà très facilement à 630° ; l'absence de niobium à cette température le prouve. La phase X ne fait pas ici son apparition. Ainsi la différence entre les courbes B et C de l'étude chimique peut s'expliquer par le fait que les réactions secondaires précédentes entre solides sont favorisées par la compression du produit.

TABLEAU V

Phases en présence dans la réaction de Nb_2O_5 avec CaH_2 en proportions diverses.

Rapport moléculaire $\frac{\text{CaH}_2}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Phases en présence après lavage à HCl 20 p. 100					Couleur
1	—	NbO_2 (f)	NbO (tf)	X (tf)	niobate (tf)	gris clair
2	—	NbO_2 (mF)	NbO (f+)	X (m)	niobate (ttf)	gris
3	NbH (f)	NbO_2 (f+)	NbO (m)	X (m+)	—	gris foncé
4	{ Nb (F) NbH (F)	NbO_2 (f)	NbO (f+)	X (F)	—	noir
5	{ Nb (TF) NbH (F)	NbO_2 (f)	NbO (tf)	X (f)	—	gris
6	{ Nb (TF) NbH (F)	NbO_2 (tf)	—	X (tf)	—	gris
7	{ Nb (TF) NbH (m)	—	—	X traces	—	gris clair

Remarque. — La phase X n'est pas identifiée, parce que l'on n'a pu l'obtenir à l'état pur. A son système de raies sont liées d'autres raies dont l'intensité et parfois la position varient sensiblement.

CHAPITRE II

Réduction du pentoxyde de tantale par CaH_2 .

Observations générales. — L'appareillage, le mode opératoire et les procédés d'analyse sont identiques à ceux de la précédente étude.

Toutefois, en ce qui concerne l'analyse, on a toujours fait suivre la calcination — qui donne la quantité d'oxygène enlevée par réduction — d'un dosage au cupferron et aussi aux tannins. En effet, la séparation de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 et de la chaux peut se faire sans trop de manipulations ni de reprécipitations avec le tannin : le précipité est jaune (14). Le précipité au cupferron se rassemble moins bien qu'avec l'oxyde de niobium. L'attaque au bisulfate est également plus difficile dans le cas du pentoxyde de tantale.

Dans cette étude, nous suivons pas à pas les mêmes divisions que précédemment.

Courbes donnant la pression d'hydrogène dégagé en fonction de la température. — Ces courbes ne donnent aussi que des indications qualitatives puisque, à la réaction de réduction :



se superpose la formation de l'hydruide de tantale dans les mêmes conditions que celui de niobium : instable à haute température, formation rapide entre 400° et 600°.

On a tracé sur le même graphique (fig. 7) les courbes donnant la p. d'hydrogène (mm de mercure)

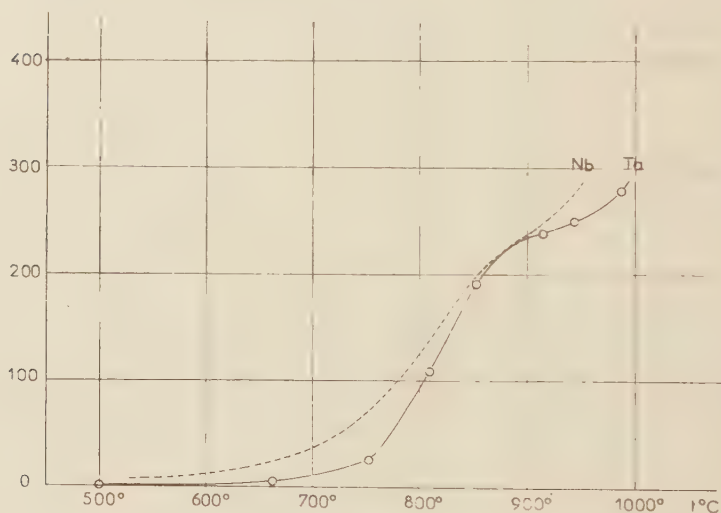


Fig. 7.

pression d'hydrogène, pour du produit comprimé en pastilles avec Ta_2O_5 et Nb_2O_5 . Les résultats sont exprimés pour des mélanges contenant la même quantité de CaH_2 et les mêmes proportions des constituants.

On voit que le dégagement d'hydrogène — donc la réduction — commence pour une température plus élevée avec le tantale : 650° environ, au lieu de 600°. Mais la réaction s'accélère plus vite avec le tantale. En effet, la pente de la courbe devient plus abrupte dans la réduction de Ta_2O_5 , pour les températures moyennes. Dès 800°, la pente diminue fortement pour augmenter de nouveau vers 900° où la décomposition de l'hydruide de calcium devient prépondérante.

On peut dès lors penser que la réaction globale est plus rapide que pour Nb_2O_5 dès qu'elle est commencée. En outre, il est possible que la

formation de la phase hydrure du tantale qui a vraisemblablement lieu est beaucoup plus lente que pour le niobium. Mais ce dernier phénomène n'est pas prépondérant. Comme nous l'avons vu, la réduction de Nb_2O_5 est très complexe. Il est possible que celle de Ta_2O_5 , le soit moins, ce qui donnerait un phénomène apparent plus rapide.

Étude de la réduction en fonction de la température. — Dans cette étude, les mélanges choisis ont la composition : Ta_2O_5 , 10CaH_2 .

1) On a vérifié que la limite de réaction est rapidement atteinte avec Ta_2O_5 comme avec Nb_2O_5 et au bout d'un temps comparable. Ainsi, si l'on mesure sur le produit de réduction lavé à l'acide chlorhydrique dilué, l'augmentation de masse par calcination à l'air ΔM , et la masse totale du produit calciné, on trouve pour le rapport $\Delta M/M$ exprimé en grammes p. 100 :

TABLEAU VI

Durée de chauffe (min)	30	60	90
Température			
800°	12,9	13,4	13,4
900°	15,4	15,6	15,7
1 000°	17,3	17,3	17,3

2) On a, à nouveau, comparé les courbes donnant le rapport atomique (oxygène restant/tantale) en fonction de la température :

— lorsqu'on opère avec du produit pulvérulent ;

— ou avec du produit comprimé sous une pression de 3,8 tonnes/cm².

Dans ces opérations, le produit se trouve en présence de l'hydrogène dégagé dont la pression croît.

L'ensemble des courbes qui en résultent est d'allure assez différente de celles construites pour Nb_2O_5 . Alors que pour ce dernier le pressage en pastilles favorise des réactions qui retardent la réduction à l'état de niobium métal, avec Ta_2O_5 le fait d'opérer avec des pastilles favorise toujours la réduction en métal.

D'autre part, la réaction commence ici à température légèrement plus élevée : 660° au lieu de 600° ; ce fait avait déjà été observé pour le dégagement d'hydrogène (fig. 7). Le démarrage de la réaction est très nettement marqué ; il est rapide. Dès 800°, on atteint la composition $\text{TaO}_{0,92}$ avec le produit pulvérulent et $\text{TaO}_{0,63}$ avec les pastilles. Mais l'enlèvement des dernières traces d'oxygène nécessite une température légèrement plus élevée que pour Nb_2O_5 : 1 060° au lieu de 1 000°.

Par suite de la fixation d'hydrogène au refroidissement, il est aussi

nécessaire de dégazer le produit lavé à l'acide chlorhydrique dilué, à $1\,000^{\circ}$ - $1\,050^{\circ}$ sous une pression de 10^{-4} à 10^{-3} mm de mercure.

Remarque — Il est arrivé que la réduction totale n'ait pu être réalisée à $1\,050^{\circ}$ dans certaines opérations : on arrivait à peine à un rapport de réduction de 0,06 à 0,01. Ces dernières traces d'oxygène peuvent être enlevées par un nouveau traitement à $1\,050^{\circ}$ avec de l'hydrure de calcium en quantité largement suffisante (environ 1CaH_2 par atome de tantale). Il est possible que cela soit dû à une hétérogénéité du mélange.

De toute façon, on constate que le taux d'oxygène restant augmente légèrement de $1\,050^{\circ}$ à $1\,100^{\circ}$ même avec les proportions choisies de 10CaH_2 pour $1\text{Ta}_2\text{O}_5$. C'est que, comme on le verra par la suite, le tantale formé tend à réduire la chaux aux températures élevées.

Avec le mélange pulvérulent, les traces d'oxygène ne peuvent être enlevées avant $1\,100^{\circ}$.

On a donc intérêt, dans la préparation du tantale par ce procédé, à ne pas dépasser la température de $1\,075^{\circ}$.

Les résultats précédents sont représentés graphiquement sur la figure 8. On a cherché à tracer aussi la courbe donnant le rapport ato-

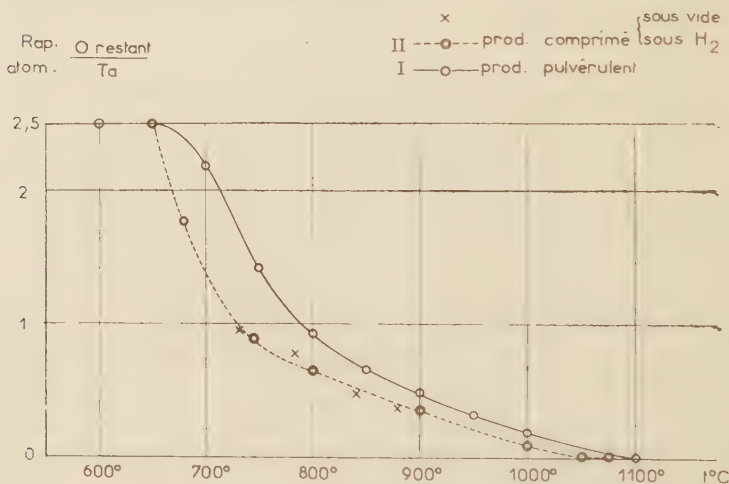


Fig. 8. — Réduction de Ta_2O_5 par CaH_2 . Influence de la température.

mique O restant Ta en fonction de la température lorsque l'on maintient le vide au-dessus de la pastille.

Les points correspondants portés sur le graphique ne s'écartent guère de la courbe II.

La vitesse de réduction n'est donc pas influencée par la pression d'hydrogène alors que c'était le cas pour Nb_2O_5 .

Étude de la réduction en fonction des proportions respectives de Ta_2O_5 et de CaH_2 . — Dans les séries d'expériences réalisées nous avons choisi celles relatives aux conditions suivantes :

— température $1\ 050^\circ$, produit comprimé ;

— température 850° , produit pulvérulent.

La durée de chauffe est toujours de 90 minutes.

Comme pour Nb_2O_5 , on exprime ici les résultats par le rapport : masse d'oxygène enlevé pour 100 g du produit de réduction lavé puis

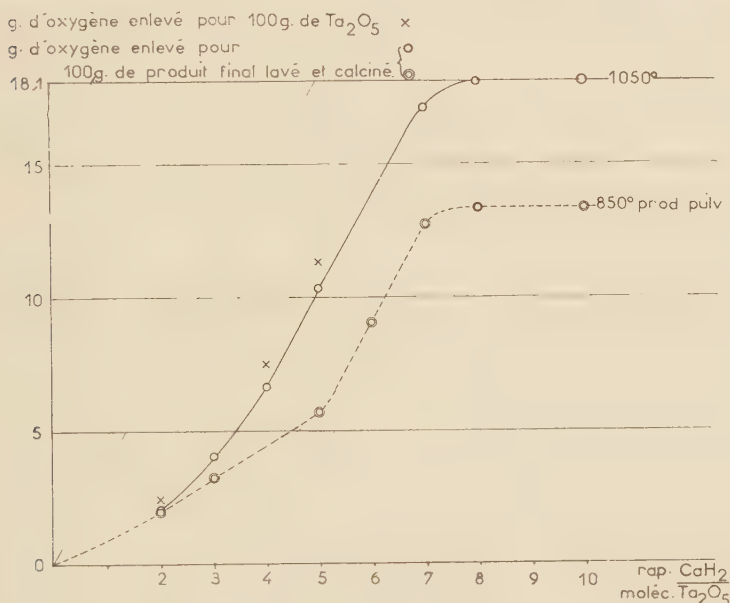


Fig. 9. — Réduction de Ta_2O_5 par CaH_2 . Variation des proportions.

calciné. On porte aussi sur le même tableau le rapport : masse d'oxygène enlevé pour 100 g d'oxyde Ta_2O_5 contenu dans le produit de calcination précédent. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 9.

On note que la proportion de CaH_2 nécessaire pour que la réduction soit totale est telle que le rapport moléculaire CaH_2/Ta_2O_5 doit égaier 8 comme pour l'oxyde de niobium. De même, lorsque ce rapport est égal à 7, la réaction est presque terminée à $1\ 050^\circ$. Et quelles que soient les conditions de température et de préparation du mélange réactionnel — comprimé ou non — la limite de réduction n'est atteinte que pour cette même valeur du rapport CaH_2/Ta_2O_5 .

L'analyse chimique montre que le produit de réduction contient de

la chaux fixée sous forme d'un corps insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Les conditions de réduction des pentoxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 sont donc les mêmes quant à l'excès d'hydrure de calcium à employer.

En définitive, l'obtention du tantale métallique par réduction de l'oxyde par CaH_2 se fait dans les conditions :

- produit initial comprimé en pastilles ;
- température $1\ 050^\circ$ à $1\ 075^\circ$;
- proportions 8CaH_2 pour $1\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Un vide de 10^{-4} mm de mercure empêche la formation de la phase hydrure du tantale.

Le tantale obtenu est une poudre microcristalline grise analogue au niobium obtenu par la même réaction.

Les courbes de la figure 9 font penser comme dans le cas du niobium que la réduction ne peut s'expliquer par l'existence de la seule réaction :



La nécessité d'utiliser pour les deux oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 le même excès d'hydrure suggère que la même réaction secondaire intervient dans les deux cas. Une étude radiocristallographique a été faite à ce sujet dans un but comparatif.

Étude radiocristallographique de la réduction de Ta_2O_5 par CaH_2 .

— Cette étude porte sur les expériences faites avec diverses compositions du mélange initial.

Notons que l'oxyde Ta_2O_5 utilisé n'a pas la même forme cristalline que l'oxyde Nb_2O_5 précédemment utilisé.

En effet, l'oxyde de tantale ne présente qu'une forme cristalline seulement (15), isomorphe de la forme de Nb_2O_5 stable à basse température.

1° Plusieurs mélanges sont étudiés. — Bien que les réactions aient lieu à plus haute température qu'avec le niobium, les corps obtenus apparaissent souvent mal cristallisés. C'est notamment le cas de la phase du tantale métal tant que la réduction totale n'est pas réalisée ; il est possible que le tantale contienne des traces d'oxygène dissous dans le réseau, ou à la surface des grains (16), ou bien encore de l'hydrogène dissous, le réseau restant celui du tantale métal.

D'autre part, le produit final est un mélange complexe lorsque le rapport moléculaire $\text{CaH}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ est inférieur à 3.

Une difficulté s'élevait encore du fait que les oxydes inférieurs du tantale sont toujours mal connus. Dans cette étude nous avons souvent eu recours à une comparaison avec le niobium. En nous inspirant du travail de Magneli et Lagergreen (17) nous avons calculé les systèmes

de distances interréticulaires correspondantes aux phases supposées TaO_2 et TaO (systèmes du type rutile et $NaCl$ avec des lacunes). Dans ce travail, TaO_2 est préparé pur par oxydation de TaC sous courant d'ammoniac à 1 100°. Quant à TaO , également préparé par oxydation ménagée, il n'a pu être obtenu pur.

Dans notre travail, nous n'avons pas trouvé de phase dont le diagramme de rayons X coïncide avec les diagrammes attribués par Magneli et Lagergreen à TaO_2 et TaO .

Un essai effectué à 1 050° sur le mélange $Ta + 2Ta_2O_5$ montre que la phase TaO_2 ne se forme pas dans ces conditions, contrairement à NbO_2 .

Les essais effectués par Magneli se confirment donc.

Cela montre aussi, puisque la phase TaO_2 est absente dans la réduction du pentooxyde, que la phase NbO_2 se formait bien dans la réduction de Nb_2O_5 après la mise en liberté directe du niobium à partir de cet oxyde. Il en serait de même de la formation de TaO assujettie à celle de TaO_2 .

L'étude des réactions effectuées avec différents mélanges a montré par les variations d'intensité des raies, plusieurs phases dont les diagrammes n'ont pu être trouvés dans la bibliographie. Elles ont dû être désignées ici par une lettre : des essais de préparation et de séparation chimiques à partir de CaO , Ta , Ta_2O_5 ont en grande partie échoué. Les résultats sont les suivants :

Ta_2O_5 , CaH_2 . — La phase Ta_2O_5 a déjà disparu. Le tantale n'apparaît pas. Deux phases principales sont distinguées :

— l'une dont les raies nombreuses sont généralement faibles sauf une seule et qui possède des raies pour lesquelles d mesuré est très grand. Il s'agit vraisemblablement d'un tantalate $Ta_2O_5 \cdot xCaO$;

— l'autre A non identifiée.

Ta_2O_5 , $2CaH_2$. — Le tantale est toujours absent. On retrouve :

le tantalate ;

la phase A.

Il apparaît sans ambiguïté une phase isomorphe de la phase appelée X dans l'étude analogue faite avec le niobium. Ses raies ont, à très peu près, la même position que celles de la phase X précédente. Nous la désignerons conventionnellement par la lettre Y. On s'aperçoit d'ailleurs qu'elle devait sans doute exister en très faible quantité dans le produit de la précédente réaction.

Ta_2O_5 , $3CaH_2$ et $4CaH_2$. — Apparition, puis renforcement des raies du tantale hydrogéné.

La phase A tend à disparaître.

Renforcement des raies de la phase Y.

Le tantalate n'existe plus qu'à l'état de traces.

Les deux phases A et Y vues sur le même cliché présentent des systèmes de raies analogues.

Ta_2O_5 , $5CaH_2$. — Les raies du tantale sont ici de larges bandes nettement déplacées qui dénotent la formation d'une phase hydrure mal cristallisée. Il s'agit encore ici de la dilatation de la maille de l'hydrure. Ainsi les deux phases Ta et TaH ne sont presque pas distinctes. A l'exception de quelques raies faibles la phase qui reste est la phase Y.

Ta_2O_5 , $6CaH_2$. — La phase TaH apparaît mieux cristallisée, exempte de la phase Ta métal.

La phase Y apparaît faiblement.

2° Influence de la température. — Les proportions utilisées sont $CaH_2/Ta_2O_5 = 10/1$.

Les constituants du mélange final insolubles dans HCl dilué sont mal cristallisés surtout à basse température. La réaction étant effectuée en présence d'hydrogène, le tantale se trouve dans sa phase hydrure jusqu'à 900° . Les diagrammes de rayons X montrent que :

— dès que la réaction débute, du tantale est libéré par réduction et fixe de l'hydrogène fortement dès 680° ;

— les autres phases apparaissent toujours faiblement par rapport à TaH :

à 680° Ta_2O_5 ;

à 730° la phase Y apparaît, nettement accompagnée de tantalate dont la raie forte est ici très faible. Très faiblement aussi la phase A :

à 800° la phase Y est encore accompagnée de la phase A (faible).

Ces résultats confirment que la phase TaO_2 ne se forme pas. Quant à TaO le système de raies trouvé par Magneli est différent de celui trouvé pour notre phase A. On ne peut identifier cette phase avec TaO, qui ne se forme donc pas.

Le tableau suivant (tableau VII) résume les résultats relatifs aux expériences de réduction avec variation des proportions de Ta_2O_5 et CaH_2 .

TABLEAU VII

Rapport moléculaire : $\frac{CaH_2}{Ta_2O_5}$	Phases en présence après lavage à HCl 20 p. 100			
1	—	Tantalate (TF)	—	A (F)
2	—	Tantalate (f ⁺)	Y (f ⁺)	A (f ⁺)
4	TaH _r $x < 0,2$	—	Y (m)	A (f)
5	TaH _{r'} $x' > 0,6$	—	Y (m — F)	—
6	TaH _{r'} $x' > 0,6$	—	Y (f)	—

Essai d'interprétation des phénomènes. — L'hydrure de calcium réduit donc Ta_2O_5 dès 650° avec formation directe puis hydrogénation de ce tantale. Dans les clichés de rayons X précédents, le tantale n'apparaît que dans un état plus ou moins hydrogéné. D'après Brauer (10) la maille du tantale métal se dilate jusqu'à $TaH_{0,22}$ et la phase hydrure apparaît déjà seule dès $TaH_{0,6}$. Quoi qu'il en soit, le tantale métal ne pourra être obtenu qu'après déshydrogénation sous vide à 1050° .

La chaux formée tend également à se combiner à l'oxyde de tantale restant pour donner un tantalate. La formation de celui-ci est facilitée par la présence de chaux dans l'hydrure de calcium. Le tantalate intervient vraisemblablement dans la réduction en donnant des phases intermédiaires qui contiennent de la chaux. Parmi celles-ci on a pu en distinguer deux, désignées par A et Y. La phase A disparaissant plus tôt serait donc plus oxygénée que la phase Y; celle-ci est isomorphe de la phase X trouvée avec Nb. Elle a été décelée, de plus, dans les produits de réduction de la chaux par le tantale à 1200° sous pression de 10^{-4} mm de mercure.

Comparaison des réductions de Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par CaH_2 . — 1° Les analogies. — Nous avons vu que les conditions de ces réductions sont analogues quant aux proportions à utiliser et très voisines quant à la température.

En ce qui concerne le mécanisme, la réaction principale est la mise en liberté du métal à partir du pentooxyde sans passage par une phase oxygénée intermédiaire.

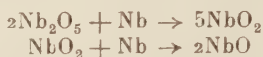
D'autre part, il y a possibilité de réaction de la chaux formée avec l'oxyde restant dans les deux cas. Les systèmes $Nb_2O_5 - CaO$ et $Ta_2O_5 - CaO$ étant mal connus au point de vue cristallographique, nous avons simplement vérifié cette possibilité par identification avec le produit de la réaction entre CaO et les pentooxydes à la température de la réduction totale.

Nous avons mis en évidence l'intervention d'une phase appelée X avec Nb et Y avec Ta; les phases X et Y ont des systèmes de distances interréticulaires quasi identiques. Elles interviennent toujours jusqu'à la fin de la réduction et il semble donc que c'est sous cette forme que se rassemble le résidu non réduit. X et Y sont insolubles dans HCl dilué; elles contiennent de la chaux fixée. On a pu obtenir notamment la phase X impure par action de la chaux sur NbO_2 à 1000° . Il semble cependant qu'elle ne se produise pas par une réaction de ce genre puisqu'il apparaît dans les mêmes conditions une phase isomorphe dans la réduction de Ta_2O_5 , alors qu'il ne peut se former de TaO_2 . Il faudrait donc supposer, *a priori*, qu'elle constitue une étape de la réduction du tantalate — du niobate dans l'autre cas — puis que ce dernier disparaît rapidement.

Enfin, Nb et Ta possèdent la propriété de réduire la chaux CaO dès 1 100° avec formation de la phase X ou Y respectivement.

2° **Les différences.** — Notons toutefois que le niobate apparaît en plus faible quantité que le tantalate dans les mêmes conditions de réaction.

En effet, avec le niobium seulement, les réactions :



sont possibles dans les domaines de température utilisés. Donc, une partie du pentoxyde de niobium est captée par ces réactions au détriment de la formation de niobate.

Enfin, la phase appelée A dans la réduction de Ta_2O_5 n'a pas été trouvée avec Nb_2O_5 .

Dans le cas de Nb_2O_5 , il y a aussi possibilité de réduction de Nb_2O_5 en NbO_2 par l'hydrogène libéré. Notons que cela ne peut être la principale source de NbO_2 qui se forme en aussi grande quantité lorsqu'on opère sous haut vide. Cette réduction par l'hydrogène donne de l'eau qui doit réagir sur CaH_2 présent avec dégagement d'hydrogène en quantité égale à celle de départ. De toute façon, une nacelle de P_2O_5 placée dans une partie froide du tube à réaction n'augmente pas de masse. Donc, si la réduction par l'hydrogène a lieu, elle ne peut être décelée. Mais on peut penser qu'elle serait l'une des raisons de l'allure différente des courbes de réduction de Nb_2O_5 en fonction de la température (fig. 4) quand on travaille sous pression d'hydrogène ou sous vide. En effet, il n'y a pas d'écart pour les courbes identiques tracées pour Ta_2O_5 ; on sait que l'hydrogène ne réduit pas Ta_2O_5 même à 1 200°.

CHAPITRE III

Préparation du binaire Al_2Ca .

Ce binaire peut se préparer directement à partir de ses éléments. Mais sa préparation à l'état pur présente des difficultés : le calcium doit être divisé — poudre ou limaille — et pur. Il est préférable d'utiliser une méthode indirecte. L'hydruide de calcium pur préparé précédemment nous en fournit le moyen par deux manières :

— action de l'hydruide de calcium sur l'aluminium en poudre. Cet hydruide peut être broyé facilement, ce qui est un avantage ;

— réduction de l'alumine par l'hydruide de calcium : réaction qui entre dans le cadre de l'étude des réductions par CaH_2 .

PLANCHE I

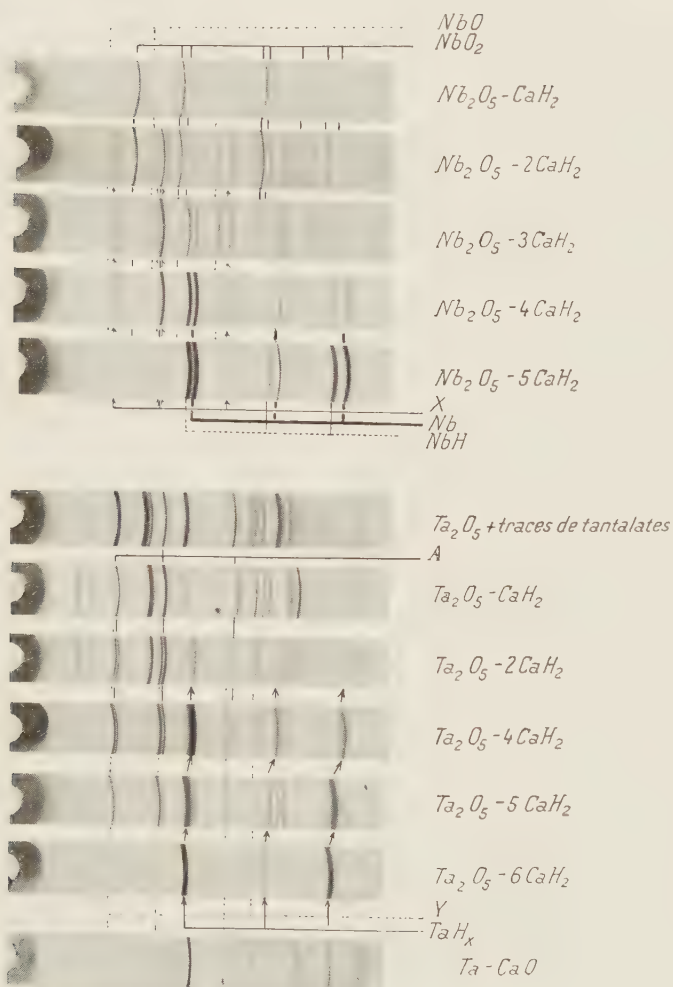


Fig. 1.

PLANCHE I (suite)

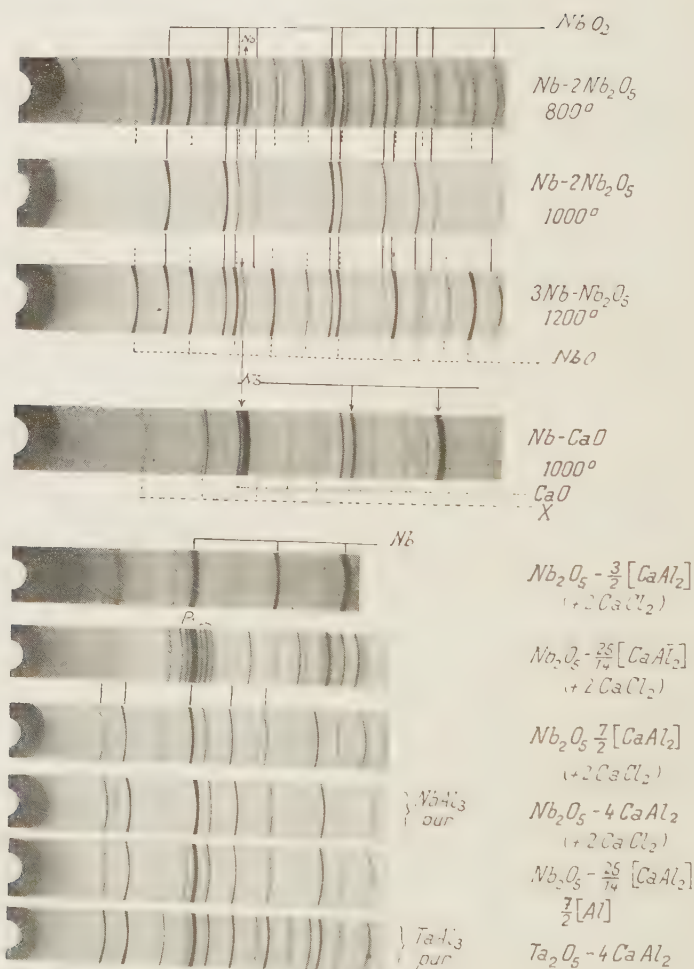


Fig. 1.

Réaction de l'aluminium avec CaH_2 . — On opère avec un mélange comprimé sous 1 à 2 tonnes/cm². La réaction peut être suivie par la pression d'hydrogène dégagé, puisque cet hydrogène n'est pas absorbé ici par les corps en présence sauf le calcium. On prend alors un excès de CaH_2 .

1) La courbe donnant la pression d'hydrogène dégagé en fonction de la température montre que la réaction débute pratiquement à 650°, donc environ à la température de fusion de l'aluminium. Il semble donc que la fusion de l'aluminium la provoque.

L'élévation de température — sensiblement proportionnelle au temps — montre que la vitesse devient très grande dès 770° alors qu'elle évolue peu entre 650° et 770°.

2) La courbe donnant la pression d'hydrogène en fonction de la durée de chauffe est tracée. L'origine des temps est prise au moment où la température d'étude est atteinte.

Les deux résultats précédents sont représentés graphiquement sur les figures 10 et 11.

3) La pastille est broyée finement et traitée à l'acide acétique à 80-90 p. 100 qui dissout la chaux. On lave à l'alcool et on sèche. Le résidu est une poudre cristalline métallique de couleur gris violacé.

L'analyse chimique donne un rapport atomique $\text{Ca}/\text{Al} = 1/2$. Ce résultat est vérifié par l'analyse radiocristallographique. Le diagramme obtenu s'identifie avec celui du binaire Al_2Ca déjà connu. La réaction s'écrit donc :



p. d'hydrogène . (mm de mercure)

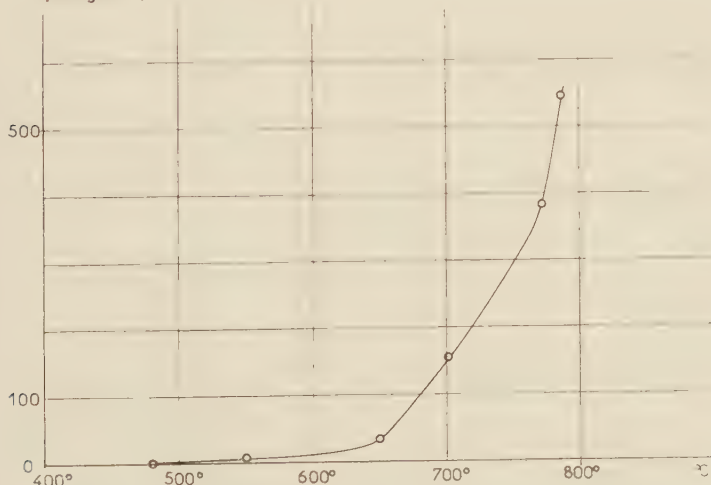


Fig. 10. — Réaction $\text{Al} + \text{CaH}_2$. Variation de la température.

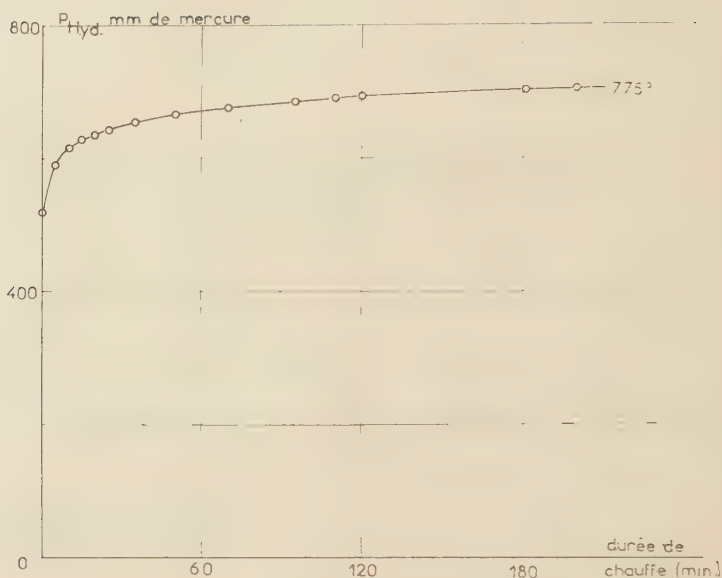


Fig. 11. — Réaction $\text{Al} + \text{CaH}_2$. Variation de la durée de chauffe.

La présence d'aluminium la provoque puisque, à la température de 650° où elle débute, la pression de dissociation de CaH_2 est négligeable.

4) Cette réaction permet une analyse de CaH_2 en présence de calcium libre notamment. On pourrait pour cela déterminer le volume d'hydrogène dégagé par chauffage du CaH_2 à doser à 1000'. Cette méthode peut s'entacher d'erreurs ; notamment, une distillation partielle du calcium sur les parois froides de l'appareil, à température suffisante cependant pour que ce calcium réabsorbe de l'hydrogène.

On a vérifié que le binaire Al_2Ca ne fixe pas d'hydrogène, du moins au-dessous de 800° . Par chauffage de Al_2Ca en présence d'une quantité connue d'hydrogène (à volume constant, la pression est fixée) puis après retour à la température ordinaire, la pression d'hydrogène s'établit à la même valeur qu'au départ : la loi de variation de p_{H_2} manifeste la dilatation du gaz.

Le dosage de l'hydrogène fixé à l'état de CaH_2 se fait en mélangeant une quantité connue d'hydrure à un léger excès d'aluminium en poudre. Comme l'a montré la courbe précédente de variation de p_{H_2} en fonction du temps, on a intérêt à opérer à température supérieure à 775° . On choisit 800° - 825° . On prend la précaution de dégazer sous vide à 420° . On arrête la chauffe dès que la pression d'hydrogène reste

constante. On laisse refroidir à la température ordinaire et on note la pression d'hydrogène. La masse d'hydrogène s'en déduit grâce à un étalonnage de l'appareil.

L'hydrure utilisé a été ainsi dosé.

Réduction de l'alumine par CaH_2 . — Le produit de départ était une alumine très pure, calcinée et finement pulvérisée (produit Merck). On utilise au départ un large excès de CaH_2 : par exemple $\text{CaH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5/1$ environ.

La réaction est suivie par le dégagement d'hydrogène. Le fait de comprimer le mélange réactionnel ne modifie pas le résultat. CaH_2 est toujours dégazé sous vide à 420° jusqu'à ce que le vide de la pompe à mercure se maintienne à cette température.

1) *Variation de la température.* — Par élévation lente de la température on suit les variations de la pression d'hydrogène, chaque lecture étant faite à volume constant. La pression d'hydrogène trouvée est ramenée à la température normale de 0° . La courbe obtenue montre que la réaction débute à 500° . La vitesse de réaction reste cependant faible jusqu'à 725° , où elle s'accélère considérablement ; la réaction est presque terminée à 800° pour une vitesse de chauffe de $400^\circ/\text{heure}$.

Outre le changement de pente subi en A, la courbe présente en B, au voisinage de 640° , un petit accident parfaitement reproductible. Ceci permet déjà de penser à l'intervention d'une autre réaction ; le mécanisme n'est donc pas simple (fig. 12).

2) *Étude en fonction de la durée de chauffe.* — On part de quantités égales du même mélange de façon que la réduction totale s'accompagne du dégagement de la même quantité d'hydrogène et sensiblement de la même pression.

Les courbes donnant la pression d'hydrogène en fonction du temps ont été établies pour différentes températures. Elles sont portées sur le même graphique, l'origine des temps étant prise au moment où la température atteint la valeur choisie (fig. 13).

Le graphique ne porte que les courbes obtenues pour $t \leq 780^\circ$. En effet, dès 800° , la réaction est presque terminée pendant l'élévation de température. On voit bien que les vitesses de réaction restent faibles jusqu'à 735° .

Cependant, bien que la réaction ne soit pas totale, elle n'est pas limitée. En effet voici les données de deux expériences prolongées :

685° pendant 48 heures p_{hyd} finale 525 mm ;

735° pendant 12 heures p_{hyd} finale 550 mm ;

limite de réduction : 566 mm.

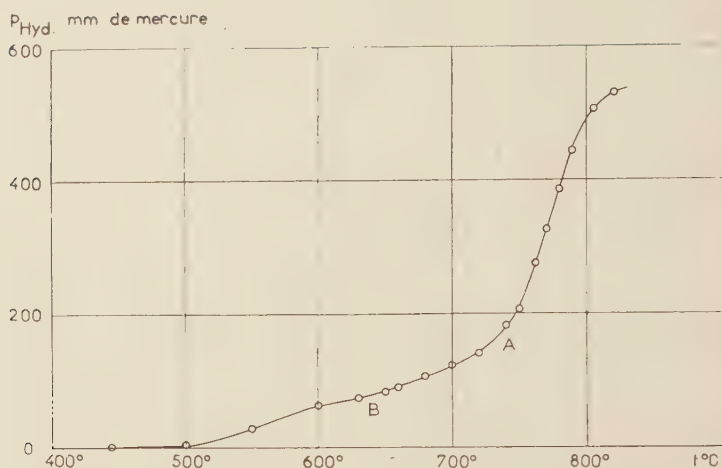


Fig. 12. — Réduction de Al_2O_3 par CaH_2 (vitesse de chauffe : $400^\circ/\text{h}$).

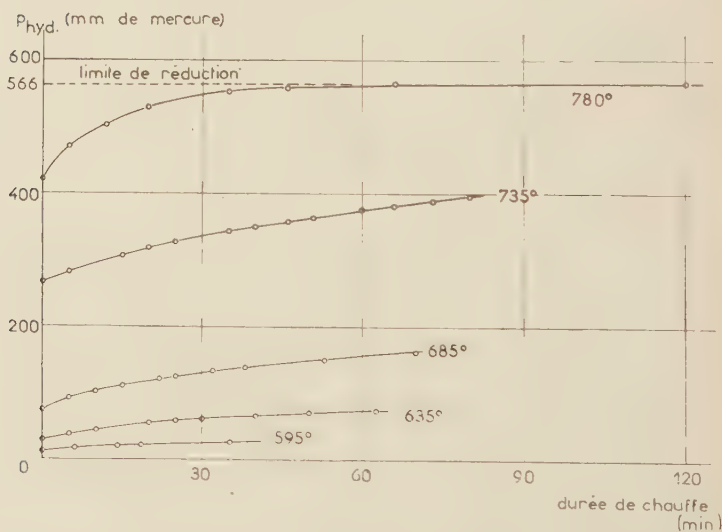


Fig. 13. — Réduction de Al_2O_3 par CaH_2 à différentes températures.

$$\text{Rapport moléc. } \frac{\text{CaH}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4.$$

3) *Étude des produits obtenus.* — Cette étude est rendue plus difficile que pour le niobium et le tantale par la voie chimique parce que les produits obtenus sont attaquables même à l'eau.

La réaction prévue est la suivante :



Mais la réaction :



est possible dès la température de fusion de l'aluminium. Etant donné que les deux réactions ont des vitesses comparables (cf. les courbes), la seconde doit se produire dès que l'aluminium est libéré au-dessus de 650°.

La présence d'aluminium libre n'a pas été détectée chimiquement. Ce dernier n'est pas attaqué par l'acide acétique dilué et froid. Or le produit final de la réaction effectuée sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaH}_2$ est attaqué par l'acide acétique dilué (50 p. 100) avec dégagement d'hydrogène. Cette attaque ne peut se produire ainsi que sur le binaire Al_2Ca sur lequel nous avons constaté ce phénomène; l'attaque est d'autant plus violente qu'on dilue plus; l'addition d'acide acétique pur la ralentit. Le résidu sec de cette attaque est une poudre blanche qui ne donne pas de dégagement d'hydrogène à l'acide chlorhydrique dilué.

4) L'étude radiocristallographique a permis d'expliquer tous ces phénomènes.

Le tableau suivant rassemble les résultats de l'analyse radiocristallographique, toutes les phases ayant pu être identifiées.

TABLEAU VIII

Étude de la réaction $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaH}_2$.

N°	Expérience	Rapport moléculaire $\text{CaH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	t° C	Phases				
1	Insoluble ac. acétique 80 o/o	4	800°	Al_2Ca (f)	—	—	—	—
2	»	4	635°	Al_2Ca (f)	$3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ (m)	—	—	Al_2O_3 (f)
3	Échantillon direct	3	740°	Al_2Ca (m)	$3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ (f)	CaO (F)	Al (ttf)	—
4	Insoluble ac. acétique 80 o/o	3	740°	Al_2Ca (m)	$3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ (f)	—	—	—
5	»	1,5	780°	Al_2Ca (f)	$3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ (f+)	—	Al (f)	Al_2C_3 (m)

Ce tableau montre que, dans toutes les conditions, a majeure partie de l'aluminium libéré se retrouve comme binaire Al_2Ca , même lorsque le calcium est en défaut. On détecte la présence d'aluminium en quantité non négligeable lorsque la proportion de CaH_2 est très faible.

Ainsi, la réduction ne pourra être complète que si la proportion de CaH_2 satisfait simultanément aux deux réactions (9) et (10) soit pour un rapport moléculaire $\text{CaH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ au moins égal à 4. C'est ce que vérifie l'expérience 1.

Le corps dissous par l'acide acétique dilué est de la chaux comme le montre l'expérience 3.

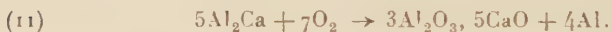
Deuxième phénomène remarquable : dans le cas où la réaction n'est pas totale :

— soit parce que la proportion de CaH_2 est trop faible ;

— soit parce que la température n'est pas assez élevée (vitesse trop faible).

Seul l'aluminate $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ se manifeste. Il pourrait provenir de la chaux formée et de l'alumine restante. Or l'aluminate ne peut se former qu'au-dessus de 1200° alors que l'on opère au-dessous de 800° . Comme il apparaît nettement dès 600° il faut penser à un autre mode de formation.

L'explication de ce phénomène a pu être donnée à la suite d'un travail effectué au laboratoire (6) sur l'oxydation du binaire Al_2Ca par l'oxygène libre. L'expérience montre que son produit d'oxydation normal est précisément l'aluminate $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ et il y a mise en liberté d'aluminium selon l'équation :

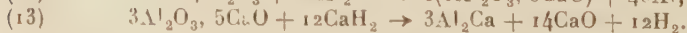
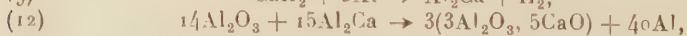


Même à 1000° il reste de l'aluminium non oxydé. Le même résultat a été obtenu avec de l'oxygène combiné : oxyde TiO_2 notamment (6). On doit donc penser qu'une partie du binaire Al_2Ca intervient comme réducteur. Pour le vérifier, la réaction suivante a été essayée :



A 780° , elle est déjà terminée, ce que confirme l'analyse radiocristallographique.

En conclusion, la réduction de l'alumine par CaH_2 est facile au-dessus de 780° . Elle permet d'obtenir le binaire Al_2Ca pur. Les proportions nécessaires sont 4 CaH_2 au moins pour Al_2O_3 . Quatre réactions concourent à ce résultat :



En éliminant l'aluminate et l'aluminium de ce groupe de réactions par des coefficients convenables on trouve la réaction globale :



qui correspond aux résultats expérimentaux.

Préparation de Al_2Ca . — On a le choix entre la réaction (9) et la réaction globale (14). Il n'est pas nécessaire d'opérer sur des pastilles, la réaction reste vive. La température est de 800° à 825° dans les deux cas. Deux conditions sont utiles :

— utiliser des proportions très proches des proportions stœchiométriques ; un très léger excès d'hydrure suffit ;

— prolonger la durée de chauffe de 2 à 4 heures, à moins qu'on n'opère à 900° où 1 à 2 heures suffisent.

Ces deux opérations ont pour but d'éviter une trop grande division du binaire Al_2Ca obtenu. En effet l'acide acétique à 80 p. 100 attaque d'autant mieux ce binaire qu'il est plus fin et souillé de calcium. L'élévation de température ou de la durée de chauffe permet la formation de gros cristaux non attaquables dans le temps de lavage.

La chaux est donc enlevée par l'acide acétique à 80 p. 100. Si le produit est quand même attaqué, l'addition d'acide acétique 100 p. 100 arrête l'attaque. On filtre sur pastille de verre fritté n° 3 ou 2 selon la grosseur des grains. On lave à l'alcool éthylique sec ou mieux à l'alcool méthylique fraîchement distillé et à l'éther. On sèche à la température ordinaire puis à 60° en étuve.

Remarque. — A partir de Al et CaH_2 , si on ne mélange pas intimement les poudres, l'aluminium s'agglomère en partie en petites billes. On peut les séparer par broyage du produit puis tamisage. Les billes d'aluminium s'écrasent sans se pulvériser.

CHAPITRE IV

Réduction des oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par le binaire Al_2Ca .

Les possibilités de réduction des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 par le binaire Al_2Ca poussent à expérimenter ce réducteur avec les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 .

Mode opératoire. — L'appareil utilisé est le même que dans la première partie de ce travail.

Les produits sont mélangés le plus intimement possible et broyés au mortier d'agate. Le mélange pulvérulent est comprimé en pastilles sous une pression de 2 à 4 tonnes/cm². On opère en atmosphère inerte — argon purifié — ou le plus souvent sous vide.

Les méthodes d'analyse. — Le produit final est en général très complexe, même après traitement chimique qui permet d'enlever certaines phases nouvelles.

1) **Analyse chimique.** — L'analyse chimique n'intervient que dans des cas simples : séparation du niobium ou du tantale de l'aluminium et parfois aussi du calcium. Ceci nous a amené à rechercher une méthode simple de séparation : précipitation par des réactifs organiques.

La méthode préconisée par Schoeller (14) qui utilise la séparation par les tannins n'est pas apparue commode ici. Elle nécessite deux et même trois précipitations et redissolutions.

En effet, les précipités respectivement rouge et jaune donnés par Nb et Ta en solution doivent être séparés à pH bien contrôlé. Ils sont volumineux, difficilement lavables et absorbent des quantités non négligeables de sels. Cette méthode se prête mal aux précipitations de quantités importantes d'oxydes.

La précipitation au cupferron s'est avérée plus rapide surtout avec le niobium. Le produit à analyser est dissous dans le pyrosulfate de potassium fondu au creuset de platine et le solide est repris par une solution d'oxalate d'ammonium acidulée fortement par de l'acide chlorhydrique de manière à avoir finalement un titre de 2N. L'addition d'une solution à 6 p. 100 de cupferron permet la précipitation de Nb et Ta sous la forme d'un composé organique blanc. Celui-ci s'agglomère bien lorsqu'on effectue la précipitation sous une bonne agitation. La filtration est rapide sur filtre sans cendres, de même que le lavage du précipité par une solution acide à 1 p. 100 de cupferron additionnée de ClNH_4 . On sèche à l'étuve et on calcine à l'air pendant 2 à 5 heures à 1 000°.

L'aluminium est précipité à partir du filtrat par addition d'ammoniaque. On filtre sur creuset Norton (terre réfractaire poreuse) et on calcine à 1 000°. Si le précipité à l'ammoniaque contient aussi du calcium on redissout après pesée dans le pyrosulfate et on sépare Al et Ca par le procédé classique à l'oxalate.

2) **Analyse radiocristallographique.** — Le système des phases contenant les éléments Nb (ou Ta), Al, Ca et O est très complexe lorsque la réaction totale n'est pas réalisée.

Ainsi l'analyse radiocristallographique s'est-elle avérée être le meilleur moyen d'investigation dans cette étude : méthode des diagrammes de poudre Seeman-Bohling.

Observations expérimentales qualitatives. — Des expériences ont été faites en mélangeant intimement l'oxyde Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 , un large excès de Al_2Ca finement pulvérisé (environ $3\text{Al}_2\text{Ca}$ pour $1\text{Nb}_2\text{O}_5$ ou Ta_2O_5). Le produit est comprimé en pastilles sous $3,8$ tonnes/cm².

1) L'expérience avec l'oxyde de niobium a montré qu'à partir de 745° une réaction brutale, du type aluminothermie, se déclenche. La pastille est portée à une vive incandescence qui peut provoquer la rupture de la nacelle réfractaire et même du tube. D'autre part, la pastille éclate et se répand dans tout le tube en parcelles hétérogènes, les unes poudreuses et qui n'ont pas réagi, les autres en régules métalliques collés au tube et à la nacelle. Il est difficile dans ces conditions de récupérer le produit.

Des essais effectués avec un mélange pulvérulent ont donné les mêmes résultats dès la même température. De même lorsqu'on diminue les proportions de Al_2Ca .

Nous avons modéré la réaction à l'aide d'un produit diluant, inerte au réducteur. Le chlorure de calcium anhydre remplit ces conditions et joue aussi le rôle de fondant. La meilleure proportion est de 2 à 2,5 molécules de CaCl_2 par molécule de Nb_2O_5 . Pour des proportions équimoléculaires la pastille éclate encore.

2) La même expérience répétée avec Ta_2O_5 jusqu'à 1100° n'a pas donné lieu à une réaction brutale, contrairement au cas de Nb_2O_5 . Ta_2O_5 apparaît ainsi plus stable que Nb_2O_5 . Les expériences avec Ta_2O_5 ont été faites généralement sans CaCl_2 , celui-ci ne changeant rien à la réaction.

Étude de la réduction. — Cette étude a été réalisée sur Nb_2O_5 . On a vérifié que Ta_2O_5 donne des résultats analogues dans des conditions différentes.

1) **Cas de Nb_2O_5 .** — Les expériences sont effectuées à 800° avec des proportions croissantes de binaire Al_2Ca , et un rapport $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CaCl}_2 = 1/2$.

Dans ces conditions, la réaction est pratiquement instantanée. Le chauffage a été prolongé pendant 1 heure pour l'obtention de produits bien cristallisés. En effet les produits obtenus sont analysés aux rayons X.

a) *Observations expérimentales.* — Un essai a été fait avec les proportions $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{Ca} = 1/3,5$. Après réaction, la pastille est broyée et mise à macérer dans l'alcool méthylique anhydre pour dissoudre CaCl_2 .

Le diagramme de rayons X effectué sur le résidu permet d'identifier

deux phases très abondantes en présence de traces du binaire Al_2Ca . Ces phases s'identifient avec :

- l'aluminate de calcium : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$;
- le binaire NbAl_3 .

Ce dernier, décrit par Marignac (18), a été à nouveau étudié par Brauer (19). Les deux auteurs le préparaient en réduisant par l'aluminium pur en excès un niobium fluorure de potassium. L'attaque chlorhydrique de l'alliage obtenu, riche en aluminium, donnait le binaire NbAl_3 comme résidu.

Notre travail met donc en évidence la réaction :



Mais on ne met pas en évidence de niobium ni d'aluminium libre, mais le binaire NbAl_3 .

On pense donc que la réaction :



a lieu dans les conditions expérimentales mises en jeu. Cette réaction a été vérifiée dès la température de fusion de l'aluminium, quelles que soient les proportions de Nb et Al. Elle est rapide.

La température a été poussée jusqu'à 1050° pour les proportions $\text{Nb}/\text{Al} = 1/1$. Le binaire NbAl_3 est seul mis en évidence à côté du niobium. L'aluminium disparaît totalement.

Cependant, comme la réaction $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3,5\text{Al}_2\text{Ca}$ ne laisse pas de niobium, il est probable que ce dernier est passé entièrement dans le binaire NbAl_3 . Comme nous avons un excès de réducteur Al_2Ca , nous pouvons penser que NbAl_3 s'est formé aussi par action de Nb sur Al_2Ca , suivant :



b) *Réaction* $2\text{Nb} - 3\text{Al}_2\text{Ca}$. — L'expérience montre que cette réaction a lieu. Son étude a d'abord été faite sans fondant, pour une durée de chauffe de 1 heure et avec les proportions de la réaction (17). L'analyse chimique a été combinée avec l'analyse radiocristallographique.

On attaque le produit final par HCl dilué à 20 p. 100. Le calcium, l'aluminium et le binaire Al_2Ca restant sont dissous. Dans chaque expérience, la pastille est pesée avant et après réaction. Comme l'opération a lieu sous vide, on décèle le calcium distillé.

Le tableau suivant résume les résultats de l'analyse chimique (tableau IX, p. 987). D'après ce tableau, la réaction a déjà débuté à 700° mais elle n'est pas encore terminée à 1000° . A 800° , température choisie pour la réaction $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{Ca}$, elle serait donc peu avancée même en tenant compte de l'élévation de température incontrôlable durant le déclenchement de la réaction.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse radiocristallographique, résumée dans le tableau X ci-dessous.

Remarque. — Nous n'avons pas prêté attention à une phase inconnue qui disparaît par traitement à HCl.

TABLEAU IX

Réaction $2\text{Nb} + 3\text{Al}_2\text{Ca}$. Analyse du produit final.

Proportions des différents constituants					
Température	Soluble HCl			Insoluble HCl	
	Ca distil. (p. 100)	Ca rest. (p. 100)	Al	Al	Nb (p. 100)
Température ordinaire	0	25,6	34,6	0	39,8
700°	0	25,2	28,3	6,4	39,7
800°	traces	25,0	23,9	11,0	39,8
900°	6,1	19	16,5	18,0	39,8
	25,1				
1 000°	12,6	12,8	8,6	26,0	39,9
	25,4				

TABLEAU X

Réaction $2\text{Nb} + 3\text{Al}_2\text{Ca}$. Analyse radiocristallographique.

Température	Phases		
800°	Nb (TF)	Al_2Ca (F)	NbAl_3 (f)
900°	Nb (m — f)	Al_2Ca (f)	NbAl_3 (m)
1 000°	Nb traces	Al_2Ca (f —)	NbAl_3 (TF)

La réaction $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{Ca}$ étant effectuée en présence de CaCl_2 comme fondant, il était normal d'essayer la réaction $2\text{Nb} + 3\text{Al}_2\text{Ca}$ en présence de ce fondant. A 800°, le rapport masse Al/masse Nb trouvé par analyse au cupferron était de 0,64 alors que dans les expériences sans CaCl_2 , ce rapport était respectivement :

$$\frac{13,0}{39,8} = 0,453 \text{ à } 900^\circ \quad \frac{26,0}{39,9} = 0,654 \text{ à } 1000^\circ$$

contre 0,87 pour le binaire NbAl_3 pur.

Pratiquement, en présence de fondant, le même résultat est obtenu pour une température 200° plus basse.

On peut penser que la réaction est totale ou presque dans les conditions de la réaction entre Nb_2O_5 et Al_2Ca en présence de CaCl_2 , la pastille étant portée à une température vraisemblablement supérieure à 800° par la chaleur dégagée.

c) *Étude de la réduction de Nb_2O_5 avec diverses proportions de Al_2Ca .* — Température 800°. Mélange effectué avec des proportions croissantes de Al_2Ca et en présence de fondant selon le rapport moléculaire $\text{CaCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ égal à 2. Comprimé sous 3,8 tonnes/cm². Durée de chaque expérience : 1 heure. On opère sous vide ou sous atmosphère d'argon pur : les résultats sont identiques.

Après réaction la pastille est broyée finement et attaquée par HCl 20 p. 100 à l'ébullition. Cette opération sépare CaCl_2 , le binaire Al_2Ca qui n'a pas réagi et l'aluminate qui ne se dissout qu'à chaud. Le niobium et NbAl_3 restent intacts.

Seule l'analyse radiocristallographique nous a permis de conclure. Les proportions suivantes sont utilisées :

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3/2\text{Al}_2\text{Ca}$ (+ CaCl_2). — Après attaque chlorhydrique, le résidu est surtout constitué par du niobium métal. On trouve encore le binaire Al_2Ca en très petite quantité et des phases qu'on n'a pu identifier en raison de la complexité de leur diagramme aux raies très faibles.

La présence de raies relatives à des distances interréticulaires de l'ordre de 10 Å à 12 Å laisse penser qu'il y a formation de systèmes cristallins à grandes mailles à partir de Nb_2O_5 , Al_2O_3 et sans doute CaO . La chaux est en effet détectée en petite quantité dans les analyses.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 25/14\text{Al}_2\text{Ca}$ (+ CaCl_2). — Ces proportions correspondent à celles de la réaction théorique (15). La phase principale est encore le niobium métal. La phase NbAl_3 apparaît nettement. À côté de celles-là deux phases inconnues dont les intensités de raies sont de l'ordre de celles de NbAl_3 .

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Al}_2\text{Ca}$ (+ CaCl_2). — Les phases Nb et NbAl_3 apparaissent avec des intensités équivalentes de même que les deux phases inconnues désignées par P_1 et P_2 . L'une de celles-ci n'apparaît plus que faiblement. P_1 surtout subsiste, dont les trois raies fortes, d'intensité comparable, sont voisines de celles de Nb et NbAl_3 .

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2,5\text{Al}_2\text{Ca}$ (+ CaCl_2). — La phase dominante devient NbAl_3 . Le niobium ne reste plus qu'à l'état de traces. La phase P_1 apparaît nettement avec une intensité moyenne.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3$ et $3,5\text{Al}_2\text{Ca}$ (+ CaCl_2). — Le phénomène précédent s'intensifie. NbAl_3 tend à rester seul. Pour la dernière proportion, P_1 n'est plus qu'à l'état de traces.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{Al}_2\text{Ca} (+ \text{CaCl}_2)$. — La phase NbAl_3 reste absolument seule.

Des expériences à 900° n'ont pas donné des résultats différents. Il faut toujours utiliser un rapport moléculaire $\text{Al}_2\text{Ca}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ compris entre 3,5 et 4 mais voisin de 3,5 pour obtenir NbAl_3 pur. La phase P_1 qui accompagne NbAl_3 dans le produit de réaction n'a pu être isolée, ni préparée. On ne peut donc rien présumer de sa nature chimique. On peut penser cependant qu'il s'agit d'une phase provenant de la réaction entre des oxydes qui restent lorsque la réaction n'est pas totale. On voit que cela se produit seulement tant que tout le niobium n'est pas passé dans le binaire. Si donc on ajoute à l'avance au mélange stœchiométrique Nb_2O_5 25/14 Al_2Ca suffisamment d'aluminium pour fixer le niobium à l'état de NbAl_3 , la réaction doit être pratiquement totale. On a fait réagir le mélange de proportions :



calculé selon l'équation (15) (p. 986) soit en présence de CaCl_2 , soit sans CaCl_2 . On aboutit dans les deux cas au même résultat qu'avec les proportions Nb_2O_5 — 3,5 Al_2Ca . Le tableau suivant résume tous ces résultats.

TABLEAU XI

Réduction de Nb_2O_5 par Al_2Ca . Analyse radiocristallographique.

Rapport moléculaire : $\text{Al}_2\text{Ca}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Phases principales			
1,5	Nb (TF)	NbAl_3 (tf)	—	—
25/14	Nb (F)	NbAl_3 (f)	P_1	P_2 (m)
2	Nb (m ⁺)	NbAl_3 (m)	P_1 (m ⁺)	P_2 (tf)
2,5	Nb (tf)	NbAl_3 (F)	P_1 (f)	—
3	Nb (traces)	NbAl_3 (TF)	P_1 (f ⁻)	—
3,5	—	NbAl_3 (TF)	P_1 (tff)	—
4	—	NbAl_3 (TF)	—	—
25/14 + 32/7 Al	—	NbAl_3 (TF)	P_1 (tff)	—

2) Réduction de Ta_2O_5 par Al_2Ca . — Même mode opératoire que pour Nb_2O_5 . Il n'est plus nécessaire d'employer le diluant CaCl_2 . On en a ajouté quelquefois aux mélanges pour comparer les résultats à ceux obtenus pour Nb_2O_5 dans les mêmes conditions. Notons tout de suite que les résultats sont les mêmes avec ou sans CaCl_2 .

a) *Variation de la température.* — On opère ici avec le mélange Ta_2O_5 — 4 Al_2Ca .

L'analyse radiocristallographique du résidu de l'attaque chlorhydri-

que à chaud montre que la réaction débute vers 800°, mais que sa vitesse est très faible à cette température. Il y a cependant déjà formation du binaire $TaAl_3$ en très faible quantité et il reste de l'oxyde Ta_2O_5 . Le tantale est totalement absent.

A 900°, deux phases seulement restent après l'attaque chlorhydrique. La plus importante est ici $TaAl_3$. L'autre phase n'a pu être identifiée, son diagramme n'ayant pas été trouvé dans la bibliographie. Ce diagramme ne rappelle en rien celui des phases P_1 et P_2 du paragraphe précédent. On la retrouve cependant lorsqu'on calcine Ta_2O_5 avec de petites quantités de chaux ; il semble donc qu'il s'agisse d'un tantalate de calcium riche en Ta_2O_5 mais dont la composition n'est pas connue.

A 1000°, la réaction est presque totale et après attaque par HCl dilué, $TaAl_3$ subsiste en présence d'une substance en très faible quantité. A 1050°, les raies de celle-ci disparaissent totalement.

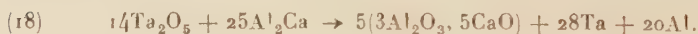
Un cliché relatif à un échantillon qui n'a pas subi l'attaque chlorhydrique décèle la présence de l'aluminate $3Al_2O_3, 5CaO$.

b) *Variation des proportions.* — On opère à 1010°-1020°. Les proportions étudiées sont celles dont le rapport moléculaire $Al_2Ca-Ta_2O_5$ est égal à 2, 3,5 et 4.

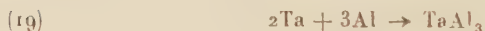
Pour la valeur 3,5, le résultat ne diffère guère du résultat trouvé pour la valeur 4, comme pour Nb_2O_5 .

Pour la valeur 2, une phase vient s'ajouter à $TaAl_3$ qui n'est autre que du tantale. On ne relève aucune complication semblable à celle de Nb_2O_5 .

On peut donc supposer que la réaction principale de réduction est identique à celle de Nb_2O_5 :



On a vérifié que les réactions suivantes avaient lieu :



la première dès la fusion de l'aluminium, la seconde totale à 1000°. Le calcium libéré peut lui-même intervenir dans la réduction, mais on ne met pas en évidence les mêmes phases que dans la réduction par CaH_2 .

En définitive, le chauffage à 1050° d'un mélange $Ta_2O_5, 4Al_2Ca$ fournit le binaire $TaAl_3$ après attaque chlorhydrique par HCl 20 p. 100 à l'ébullition. De même pour le mélange $Nb_2O_5, 4Al_2Ca$ qui nécessite cependant l'addition de $CaCl_2$ atténuateur de la réaction et pour lequel suffit une température plus basse : 800°.

Les deux réactions suivent le même processus, la réaction principale aboutissant à la mise en liberté du métal et à l'oxydation d'une partie

de Al_2Ca en aluminat : $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 5CaO , avec mise en liberté de 4Al sur 10. Deux autres réactions conduisent au binaire XAl_3 :

- par combinaison directe métal-aluminium ;
- par décomposition de Al_2Ca en excès par le métal avec mise en liberté de calcium.

Les phénomènes secondaires dépendent de l'oxyde et sont nettement différents, les phases mises en jeu étant également différentes.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail, divisé en deux parties, ont été étudiées les réductions des oxydes Al_2O_3 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par l'hydrure de calcium. Le binaire Al_2Ca obtenu dans la réduction de l'alumine a été utilisé aussi pour réduire les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 :

1° Étude détaillée de la réduction des deux oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par l'hydrure de calcium ; cette étude permet de trouver les conditions de préparation du métal correspondant.

2° Étude des conditions de préparation du binaire Al_2Ca par action de CaH_2 :

- sur l'aluminium ;
- sur l'alumine ;

suivie d'une utilisation de ce réducteur puissant pour réduire les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 .

Voici les résultats obtenus :

1) La réduction des pentooxydes de niobium et de tantale par l'hydrure de calcium conduit au niobium et au tantale purs si les conditions suivantes sont respectées :

— opérer sur un mélange de proportions $\text{CaH}_2/\text{M}_2\text{O}_5$ égal à 8 au minimum. On a intérêt à utiliser une proportion de 9 ou 10, de façon que l'excès de CaH_2 empêche la réaction de réduction — très faible cependant mais favorisée par l'élévation de température — de CaO par le métal mis en liberté.

Températures : $1\ 000^\circ$ à $1\ 025^\circ$ pour le niobium ;

$1\ 050^\circ$ à $1\ 075^\circ$ pour le tantale

sans toutefois dépasser ces températures ;

— opérer sous faible pression : 10^{-4} à 10^{-3} mm de mercure.

On évite ainsi la formation de la phase hydrure et la dissolution de l'hydrogène dans le métal.

On a ainsi mis en évidence l'analogie chimique de ces deux métaux. On a établi cependant une différence : la possibilité de formation des phases NbO_2 et NbO avec Nb, alors que les phases correspondantes TaO_2 et TaO ne sont pas relevées avec le tantale.

Dans les produits intermédiaires décelés pendant la réduction on a mis en évidence la formation de phases oxygénées, notamment des niobates et tantalates. Les essais de préparation et d'isolement de ces phases ont échoué. Leur étude, tant chimique que radiocristallographique nécessite leur préparation à l'état pur, ainsi que celles des oxydes inférieurs de tantale.

Il est nécessaire d'élucider les systèmes $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ et d'étudier la réduction des produits obtenus, ce qui sort du cadre du présent travail.

2) Le binaire Al_2Ca a été préparé de deux façons :

a) Action de CaH_2 sur l'aluminium, totale dès 780° pour une durée de chauffe de 1 heure et demie.

b) Réduction de l'alumine par CaH_2 .

Celle-ci conduit au binaire Al_2Ca lorsque le rapport moléculaire $\text{CaH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est au moins égal à 4 et la température atteint 780° . Lorsque le rapport des réactifs est inférieur à 4, il se forme ainsi l'aluminate $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$.

Il a été montré que cet aluminate est le produit d'oxydation normal du binaire Al_2Ca , oxydation qui s'accompagne de la mise en liberté des $4/10$ de l'aluminium :



Ce binaire Al_2Ca est aussi capable de réduire Al_2O_3 pour donner l'aluminate $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$ et libérer l'aluminium.

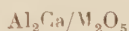
Il constitue un réducteur beaucoup plus puissant que ses métaux constituants. Son oxydation se fait toujours en aluminate $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$; mais l'aluminium formé peut intervenir.

Ainsi Nb_2O_5 est réduit violemment dès 745° , alors que la réaction est à son début à cette température pour CaH_2 . Il a même fallu modérer la réaction par addition d'un diluant inerte CaCl_2 .

Ta_2O_5 est réduit aussi, mais à 1000° et sans vive réaction.

Le produit de réduction final est dans les deux cas un binaire NbAl_3 , TaAl_3 .

La réaction est totale lorsque le rapport moléculaire :



est égal à 4. Elle est presque terminée pour la valeur 3,5. Plus précisément, la réaction est totale lorsque tout le métal — niobium ou tantale — est passé à l'état de binaire MAl_3 .

En effet, le réducteur Al_2Ca est décomposé par le métal mis en liberté — ce dernier a été mis en évidence — pour donner le binaire MAl_3 et du calcium.

Dans ce cas, comme pour la réduction par CaH_2 , nous avons rencontré des phases oxygénées complexes contenant, outre l'élément

niobium ou tantale, de l'aluminium et du calcium. Elles n'ont pu être identifiées car cela nécessite la connaissance des systèmes $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Et cela dépasse l'objet de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. ISKOLDSKII et T. SHOKHOR. — *J. of Applied Chem. of U.S.S.R.*, 1946, **19**, 693.
- (2) MEERSON, G. KATS et A. KHOKHLOVA. — *J. of Applied Chem. of U.S.S.R.*, 1940, **13**, 1770.
- (3) W. KROLL. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1937, **234**, 42.
- (4) G. BRAUER. — Recherches non publiées, Darmstadt, 1942. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*.
- (5) DANIEL GARDNER. — U. S. Patent. 2 516 863.
- (6) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH, M. BICHARA et G. TOURNÉ. — Rapports présentés au Congrès International de l'Aluminium (1954), Classe 1, p. 103.
- (7) RÉMY-GENNETE. — *Thèse Paris*, 1933.
- (8) JOHNSON, W. C. STUBBS et SIDWELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 318.
- (9) BRAUER. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1941, **248**, 1; *Naturwissenschaft*, 1940, **28**, 30.
- (10) G. BRAUER et R. HERMANN. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1953, **274**, 11.
- (11) G. GRUBE, O. KUBASCHEWSKI et K. ZWIAUER. — *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 885.
- (12) O. KUBASCHEWSKI. — *Z. Elektrochem.*, 1940, **46**, 284.
- (13) P. SUÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 823.
- (14) SCHOELLER. — *Chimie analytique du niobium et du tantale*. Londres, 1937.
- (15) MAGNELI et LAGERGREN signalent l'existence d'une autre forme cristalline à température supérieure à 1 300°. *Acta Chem. Scand.*, 1952, **6**, 444.
- (16) G. BRAUER. — Communication au Congrès international de Chimie de Paris, 1957.
- (17) MAGNELI et LAGERGREN. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 240.
- (18) MARIGNAC. — *C. R.*, 1868, **66**, 180.
- (19) G. BRAUER. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1939, **242**, 1.
- (20) G. TOURNÉ. — Communication au Congrès international de Chimie de Paris, 1957.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie minérale,
Prof. : A. CHRÉTIEN).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les propriétés chimiques des éléments transuraniens.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 décembre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

